



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2008

**CATARINA ISABEL
ARAÚJO CASTRO
PEREIRA CARDOSO**

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
FINOS DE CuInSe_2 PARA CÉLULAS SOLARES**



**CATARINA ISABEL
ARAÚJO CASTRO
PEREIRA CARDOSO**

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
FINOS DE CuInSe_2 PARA CÉLULAS SOLARES**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Física Aplicada, realizada sob a orientação científica do Dr. António Ferreira da Cunha, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof. Dr. João Lemos Pinto

professor catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Hugo Manuel Brito Águas

professor auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Prof. Dr. António Ferreira da Cunha

professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostava de agradecer ao meu orientador desta tese de Mestrado, o Professor Dr. António Ferreira da Cunha, pela orientação, pelo apoio e pela paciência ao longo destes meses de trabalho.

Gostava também de agradecer à minha família, especialmente à minha irmã, por todo o apoio e compreensão na concepção deste trabalho.

palavras-chave

Filmes finos, CuInSe_2 , Selenização, Células Fotovoltaicas

resumo

O aproveitamento da energia gerada pelo Sol, inesgotável na escala terrestre de tempo, tanto como fonte de calor quanto de luz, é hoje, sem sombra de dúvida, uma das alternativas energéticas mais promissoras para enfrentar os desafios do novo milénio. E quando se fala em energia, deve-se lembrar que o Sol é responsável pela origem de praticamente todas as outras fontes de energia. Em outras palavras, as fontes de energia são derivadas da energia do Sol.

Nesta tese é apresentado um estudo sobre o crescimento e caracterização de filmes finos de CuInSe_2 de modo a desenvolver células fotovoltaicas. O semicondutor tipo-p (CuInSe_2) é um material adequado para se utilizar como camada absorvente na preparação de uma célula solar de filme fino. Esse facto deve-se a possuir uma banda proibida de 1 e.V. e possuir um elevado coeficiente de absorção na zona do espectro solar. A sua dopagem do tipo-p é obtida tirando partido dos defeitos na estrutura cristalina resultantes de uma ligeira deficiência em Cu nos filmes. Assim pretendeu-se depositar filmes de CIS com uma razão entre os precursores de $\text{Cu}:\text{In} \sim 0.9$.

No Capítulo I é abordada a energia renovável como uma alternativa aos combustíveis fósseis, o mercado e a evolução da tecnologia fotovoltaica, o objectivo de trabalho desenvolvido e o estado da arte.

No Capítulo II são abordados alguns conceitos teóricos fundamentais para compreender a preparação e o funcionamento de uma célula fotovoltaica baseada em silício.

No Capítulo III é analisado o diagrama de fases do filme de CuInSe_2 e a estrutura da calcopirite. São também abordadas as propriedades eléctricas e ópticas e a estrutura de CuInSe_2 (CIS).

No Capítulo IV são descritas as técnicas experimentais utilizadas na elaboração de células fotovoltaicas: a preparação do substrato, a elaboração da camada absorvente CIS (semicondutor tipo p), a deposição de CdS (semicondutor tipo n), a deposição de Óxido de Zinco (i-ZnO), para eliminar possíveis zonas de curto-circuito e, por fim, a deposição ITO que é a janela óptica da célula fotovoltaica.

No Capítulo V são apresentados os resultados experimentais resultantes da caracterização dos filmes de CIS obtidos por selenização dos precursores Cu/In. Recorrendo às técnicas de SEM, EDS, Difrakção de Raio-X e Espectroscopia Raman foi possível obter respostas sobre a morfologia da superfície/secção, composição e estrutura cristalina dos filmes.

No Capítulo VI apresentam-se as principais conclusões do trabalho realizado.

No Capítulo VII são sugeridos alguns estudos para um trabalho futuro.

keywords

Thin films, CuInSe₂, Selenization, Solar Cells

abstract

The use of the energy generated by the Sun, inexhaustible in the earth's time scale, both as a source of heat and as a source of light, is today, without a shadow of a doubt, one of the more promising alternatives energy to face the challenges of the new millennium. It is also interesting to remember that the Sun is ultimately the source of most other sources of energy.

In this thesis a study of the growth and characterization of thin films of CuInSe₂ and the additional materials necessary for solar cell preparation is presented.

In order to obtain CuInSe₂ with p-type conductivity it is necessary to ensure some Cu deficiency to produce Cu vacancies in the chalcopyrite structure known to produce acceptor states. Therefore we aimed to achieve a precursor ratio of Cu:In~0.9.

In the Chapter I the renewable energy as an alternative, the market and the evolution of the photovoltaic technology, the scope of this thesis and the state of art are presented.

In the Chapter II the relevant concepts for the preparation and for the understanding of the operation of a silicon solar cell are presented.

In the Chapter III the phase diagram of CuInSe₂ film is analysed and the chalcopyrite structure. Also the optical and electrical properties are approached and the CuInSe₂ (CIS) structure.

In the Chapter IV the experimental techniques used in the course of the work were described. Different techniques were employed for each step of a cell preparation namely: the preparation of the substrate, the deposition of the CIS absorber layer, the deposition of CdS (n-type semiconductor), the deposition of intrinsic Zinc oxide (i-ZnO), to eliminate possible short circuit areas and, finally, the deposition of ITO that is the optical window of the solar cell.

In the Chapter V the experimental results obtained through the analyses of CIS by SEM, EDS, X-ray diffraction and Raman Spectroscopy are presented and discussed. Important information on the morphology of the surface/cross-section, composition and crystalline structure of the films is thus obtained.

In the Chapter VI the main conclusions of the work are presented.

In the Chapter VII studies for a future work are suggested.

Índice

Capítulo I – Introdução	1
1.1 Energias Renováveis: Uma Alternativa	1
1.2 A Energia Fotovoltaica	5
1.2.1 Mercado Fotovoltaico	5
1.2.2 Evolução da Tecnologia Fotovoltaica	11
1.3 Objectivo do Trabalho Desenvolvido	14
1.3.1 Estado da Arte	14
Capítulo II – Princípios Básicos do Funcionamento de uma Célula fotovoltaica	17
2.1 Princípios gerais baseados em Silício	17
2.2 Característica I-V de uma Célula Fotovoltaica	19
Capítulo III – Princípios Básicos de CIS	22
3.1 Preparação de Filmes de CuInSe_2	22
3.1.1 Diagrama de Fases Cu-In-Se	22
3.1.2 Estrutura da Calcopirite	23
3.1.3 Propriedades Ópticas e Eléctricas de CIS	24
3.2 Estrutura de uma Célula de CIS	25
Capítulo IV – Técnicas de Crescimento e Caracterização	27
4.2. Preparação do Substrato	27
4.3. Deposição de Molibdénio	28
4.4. Deposição dos Precursores Elementares de Cobre e Índio	29
4.5. Selenização	31
4.6. Tratamento de KCN	33
4.7. Deposição de Sulfureto de Cádmio (CdS)	34
4.8. Deposição de Óxido de Zinco (i-ZnO)	35
4.9. Deposição de ITO	36
4.10. Técnicas de Caracterização	36
4.10.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM/EDS)	36
4.10.2. Difracção de Raio-X	37

4.10.3. Espectroscopia Raman	41
4.10.4. Medidas I-V	42
Capítulo V – Apresentação e Discussão de Resultados	45
5.1 Caracterização dos Filmes CIS	45
5.1.1 Deposição de Cobre e de Índio	45
5.1.2 Composição e Morfologia de CIS	49
5.1.3 Análise Estrutural	64
5.1.3.1 Difracção de Raio-X	64
5.1.3.2 Espectroscopia Raman	70
5.1.4 Caracterização I-V de células de CIS	73
Capítulo VI – Conclusões	75
Capítulo VII – Sugestões de Trabalho Futuro	76
Bibliografia	77

Índice de Figuras

Figura 1: Evolução do consumo de energia primária em Portugal de 1996 a 2005 [1].	3
Figura 2: Energia Eléctrica produzida a partir das energias renováveis [1].	3
Figura 3: Consumo de Energia Final por Sector [1].	4
Figura 4: Evolução da produção de células solares (Fonte: Renewable Energy World and Photon International) [6].	6
Figura 5: Previsão da capacidade cumulativa Global do mercado PV.	7
Figura 6: Distribuição global do mercado PV.	8
Figura 7: Custo para diferentes tipos de revestimento de fachada [14].	9
Figura 8: Imagem de um painel fotovoltaico numa casa isolada e num parquímetro [3].	11
Figura 9: “Edifício Solar XXI” do Departamento de energias Renováveis do INETI [3], [16].	11
Figura 10: Evolução e pesquisa da eficiência de Células de filme fino CuInSe ₂ em diferentes Laboratórios/Empresas ao longo dos anos [30].	15
Figura 11: Eficiência de células de CIGS obtidas em laboratório e em módulos em diferentes empresas [34].	16
Figura 12: Esquema da junção p-n [37].	18
Figura 13: Esquema do funcionamento de uma célula solar.	19
Figura 14: Diagrama do circuito equivalente de uma célula fotovoltaica [39].	19
Figura 15: Relação entre a densidade de corrente eléctrica e o potencial, quando a célula está no escuro ou iluminada. [40]	21
Figura 16: Diagrama de fases do sistema Cu - In - Se, desde Cu ₂ Se até In ₂ Se ₃ [40], [41].	23
Figura 17: Esquema representativo de uma célula unitária de um cristal de calcopirite [58].	23
Figura 18: Esquemas de estruturas onde catião está no centro (cobre) e os átomos de selénio formam o cubo e o anião (selénio) encontra-se no centro e os dois átomos de índio e os dois átomos de cobre formam o cubo [40].	24
Figura 19: Coeficiente de absorção óptico em vários condutores [40], [47].	25
Figura 20: Estrutura de uma célula solar baseada em CIS [51].	26
Figura 21: Esquema elucidativo das técnicas experimentais utilizadas na elaboração de uma célula fotovoltaica CIS [50],[51].	27
Figura 22: Câmara <i>DC-sputtering</i> utilizada a) Vista frontal com câmara e sistema de vácuo; b) vista lateral com painel de instrumentos.	28
Figura 23: Morfologia de secção de CIS, com a identificação das respectivas camadas [60].	28
Figura 24: (a) Fotografia da câmara onde se efectuou a selenização; (b) Fotografia da fonte de evaporação de selénio.	31
Figura 25: Evolução da temperatura de substrato durante a selenização.	32
Figura 26: Evolução da temperatura da fonte de selénio durante a selenização.	32

Figura 27: Evolução da temperatura da fonte de selénio durante a selenização com o novo procedimento. _____	33
Figura 29: Esquema representativo do banho químico de CdS [56]. _____	35
Figura 30: Perfil da temperatura na deposição e a relação entre a espessura de CdS com o diagrama de cores resultantes da interferência CdS/Mo [56]. _____	35
Figura 31: Imagem do microscópio electrónico de varrimento (SEM-EDS) <i>Hitachi S4100</i> . _____	37
Figura 32: Representação das diferentes direcções numa estrutura cúbica [61]. _____	38
Figura 33: Esquema representativo da célula unitária de calcopirite, CuInSe_2 indicando os planos cristalográficos (112), (110) e (101) [65]. _____	39
Figura 34: Espectro de difracção de raio-X (a) orientação preferencial (112); (b) orientação preferencial (220/204) [60]. _____	39
Figura 35: Fotografia do difractorómetro da marca PHILIPS utilizado. _____	40
Figura 36: Fotografia do espectrómetro utilizado. _____	41
Figura 37: (a) Espectros Raman de filmes de CIS preparados numa atmosfera de Se/N_2 a diferentes temperaturas; (b) Efeito da temperatura nos filmes de CIS no modo de vibração A_1 [69]. _____	42
Figura 38: Montagem experimental utilizada para caracterização I-V de células fotovoltaicas. _	43
Figura 39: Fotografia do programa Solar Cell I-V Chart. _____	44
Figura 40: Diagrama do circuito equivalente de uma célula fotovoltaica e das curvas I-V e P-V típicas para uma boa célula fotovoltaica no escuro e sob iluminação [36],[37]. _____	44
Figura 41: Dados de tempo de deposição, espessura e morfologia de secção necessários para obter a recta de calibração para o Cobre. _____	46
Figura 42: Dados de tempo de deposição, espessura e morfologia de secção necessários para obter a recta de calibração para o Índio. _____	47
Figura 43: Espessura em função do tempo de deposição para o Cu e respectiva recta de ajuste.48	
Figura 44: Espessura em função do tempo de deposição para o In e respectiva recta de ajuste. 48	
Figura 45: Resultados do estudo da morfologia da superfície e de secção dos filmes para $t_{\text{Cu}}=5\text{min}27\text{s}$ e $t_{\text{In}}=2\text{min}$. _____	51
Figura 46: Resultados do estudo da morfologia da superfície e de secção dos filmes para $t_{\text{Cu}}=5\text{min}27\text{s}$, $t_{\text{In}}=7\text{min}55\text{s}$ e $t_{\text{In}}=7\text{min}$. _____	52
Figura 47: Resultados do estudo da morfologia da superfície e de secção dos filmes para $t_{\text{Cu}}=5\text{min}27\text{s}$, $t_{\text{In}}=8\text{min}25\text{s}$ e $t_{\text{In}}=8\text{min}55\text{s}$. _____	53
Figura 48: Resultados do estudo da morfologia da superfície e de secção dos filmes para $t_{\text{Cu}}=10\text{min}54\text{s}$, $t_{\text{In}}=19\text{min}10\text{s}$ e $t_{\text{In}}=18\text{min}50\text{s}$. _____	55
Figura 49: Resultados do estudo da morfologia da superfície e de secção dos filmes para $t_{\text{Cu}}=10\text{min}54\text{s}$ e $t_{\text{In}}=18\text{min}50\text{s}$. _____	57

Figura 50: Resultados do estudo da morfologia da superfície dos filmes para $t_{Cu}=10min54s$ e $t_{In}=18min50s$, sem tratamento de KCN. _____	59
Figura 51: Resultados do estudo da morfologia da superfície dos filmes para $t_{Cu}=10min54s$ e $t_{In}=18min50s$, com tratamento de KCN. _____	59
Figura 52: Resultados do estudo da morfologia da superfície dos filmes para $t_{Cu}=10min54s$ e $t_{In}=18min50s$, sem tratamento de KCN. _____	61
Figura 53: Resultados do estudo da morfologia da superfície dos filmes para $t_{Cu}=10min54s$ e $t_{In}=18min50s$, com tratamento de KCN. _____	62
Figura 54: Resultados do estudo da morfologia da secção dos filmes para $t_{Cu}=10min54s$ e $t_{In}=18min50s$, com tratamento de KCN. _____	63
Figura 55: Espectro de difracção de raio-X dos filmes CIS Se:23/09/2005 30min, Se:29/09/2005 5min, Se:29/09/2005 pico. _____	65
Figura 56: Espectro de difracção de raio-X dos filmes CIS Se 30 min e CIS Se In/Cu 30 min. _	66
Figura 57: Espectro de difracção de raio-X dos filmes de CIS Se: 05/01/2006, Se:04/01/2006, Se:18/01/2006, Se:19/01/2006. _____	67
Figura 58: Espectro de difracção de raio-X de quatro filmes depositados em multicamadas, com os tempos de deposição totais $t_{Cu}=10min54s$ e $t_{In}=18min50s$, sem tratamento de KCN. _____	68
Figura 59: Espectro de difracção de raio-X de quatro filmes depositados em multicamadas, com os tempos de deposição totais $t_{Cu}=10min54s$ e $t_{In}=18min50s$, com tratamento de KCN. _____	68
Figura 60: Espectro Raman relativo aos filmes de CIS Se: 05/01/2006, Se:18/01/2006 e Se:19/01/2006. _____	70
Figura 61: Espectro Raman relativo aos filmes de CIS Se:14/06/2006, Se:15/06/2006, Se:23/06/2006 e Se:30/06/2006 sem tratamento de KCN. _____	71
Figura 62: Espectro Raman relativo aos filmes de CIS Se: 14/06/2006, Se:15/06/2006, Se:23/06/2006 e Se:30/06/2006 com tratamento de KCN. _____	72
Figura 63: Curva I-V da célula fotovoltaica Se:15/06/2006. _____	74

Índice de Tabelas

Tabela 1: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para $t_{Cu}=5min27s$ e $t_{In}=2min$. _____	50
Tabela 2: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para $t_{Cu}=5min27s$, $t_{In}=7min55s$ e $t_{In}=7min$. _____	52
Tabela 3: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para $t_{Cu}=5min27s$, $t_{In}=8min25s$ e $t_{In}=8min55s$. _____	53
Tabela 4: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para $t_{Cu}=10min54s$, $t_{In}=19min10s$ e $t_{In}=18min50s$. _____	54

Tabela 5: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para $t_{Cu}=10min54s$ e $t_{In}=18min50s$.	56
Tabela 6: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para $t_{Cu}=10min54s$ e $t_{In}=18min50s$ sem tratamento de KCN.	58
Tabela 7: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para $t_{Cu}=10min54s$ e $t_{In}=18min50s$ com tratamento de KCN.	58
Tabela 8: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para $t_{Cu}=10min54s$ e $t_{In}=18min50s$ sem tratamento de KCN.	60
Tabela 9: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para $t_{Cu}=10'54''$ e $t_{In}=18'50''$ com tratamento de KCN.	60
Tabela 10 Resultados das constantes de rede da célula unitária de CIS e o tamanho dos grãos nos filmes obtidos a partir da análise dos dados da difracção de raio-X.	69
Tabela 11: Resultados de eficiência da célula fotovoltaica Se:15/06/2006.	73

Capítulo I – Introdução

A energia tem sido através da história a base do desenvolvimento das civilizações. Na actualidade, são cada vez maiores as necessidades energéticas para a produção de alimentos, bens de consumo, bens de serviço e de produção, lazer, em suma para promover o desenvolvimento económico, social e cultural. É assim, evidente a importância da energia não só no contexto das grandes nações industrializadas, mas principalmente naquelas em via de desenvolvimento, cujas necessidades energéticas são ainda mais dramáticas e urgentes.

Neste capítulo será abordada a energia renovável como uma alternativa aos combustíveis fósseis, o mercado e a evolução da tecnologia fotovoltaica, o objectivo de trabalho desenvolvido e o estado da arte.

1.1 Energias Renováveis: Uma Alternativa

Desde os primórdios que o ser humano utiliza os recursos naturais do planeta para a obtenção de energia. As energias renováveis surgem devido à necessidade de encontrar uma forma de obtenção de energia sem recorrer aos recursos convencionais, ou seja, aos combustíveis fósseis. Estes combustíveis são o gás natural e o carvão, mais usados na produção de electricidade, e o petróleo, que é essencialmente usado na actividade dos transportes.

O Mundo está cada vez mais vulnerável às crises políticas e às guerras que se sucedem no Oriente Médio, isto porque a maior parte das reservas de petróleo mundiais estão nessa região. Por outro lado, o uso excessivo dos combustíveis fósseis resulta na emissão de gases para a atmosfera originando um aquecimento global do planeta. Este aquecimento modifica o equilíbrio termodinâmico da Terra provocando alterações climáticas tais como aumento da temperatura média do planeta, o aumento do nível médio das águas dos mares (descongelamento das calotes polares e de glaciares), o aparecimento mais frequente de tempestades

violentas, o aumento da precipitação e o aumento das zonas desérticas. Então é necessário e urgente alternativas às energias não renováveis.

Em 1998, a dependência energética de combustíveis fósseis no mundo era cerca de 85% e na União Europeia era de 79 %. A manter-se esta tendência actual de consumo de energia, prevê-se que a União Europeia em 2030 fique dependente de importação de fontes primárias de energia em cerca de 90% de petróleo e 80% de gás natural [1].

No caso de Portugal, a dependência energética do exterior (87,2% em 2005) é bastante elevada sendo totalmente dependente das importações de fontes primárias de origem fóssil. Assim, o nosso País tem a uma grande vulnerabilidade no sistema energético devido às flutuações dos preços internacionais, nomeadamente do preço do petróleo, exigindo esforços no sentido de aumentar a diversificação. A Figura 1 mostra a evolução do consumo de energia primária em Portugal e, pode-se observar, que cresceu 6.8% no período 2000-2005. O petróleo mantém um papel essencial na estrutura de abastecimento, representando 58.7% do consumo total de energia primária em 2005, contra 61.5% em 2000. A introdução do gás natural em 1997, contribuiu para diversificar a estrutura da oferta de energia e reduzir a dependência exterior em relação ao petróleo. Tem-se registado uma evolução positiva na utilização do gás representando em 2005 13.9% do total do consumo em energia primária. Quanto ao consumo de carvão representou em 2005 12.4% do total do consumo de energia primária. Prevê-se uma redução progressiva do peso do carvão na produção de electricidade, devido ao seu impacto nas emissões de CO₂ [3].

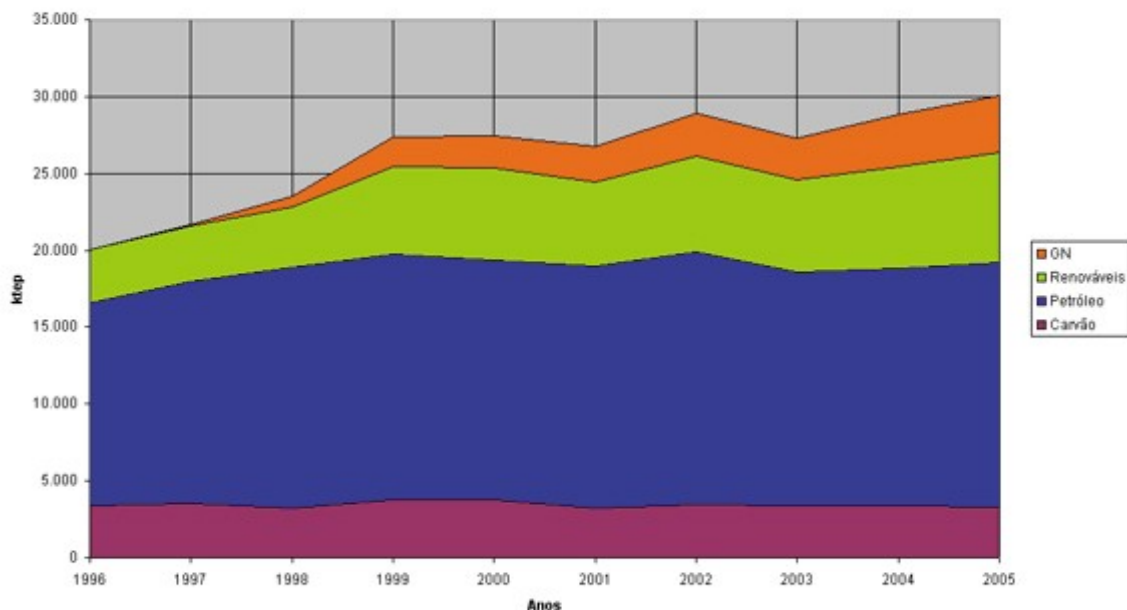


Figura 1: Evolução do consumo de energia primária em Portugal de 1996 a 2005 [1].

O contributo das fontes de energias renováveis no consumo de energia primária, representou em 2005 somente 12.8% do total do consumo em energia primária, contra 14.3% em 2004. As fontes de energia renováveis têm contribuído para a produção de electricidade tendo-se atingido em 2005, a potência instalada de 6375.5 MW, sendo 4818 MW em hídrica, 474.2 MW em biomassa, biogás e resíduos sólidos urbanos, 1063 MW em eólica, 18 MW em geotérmica e 2.3 MW em fotovoltaica (Figura 2). Em 2005, foram produzidos 8939 GWh de energia eléctrica a partir das Fontes de Energia Renováveis [1],[3].

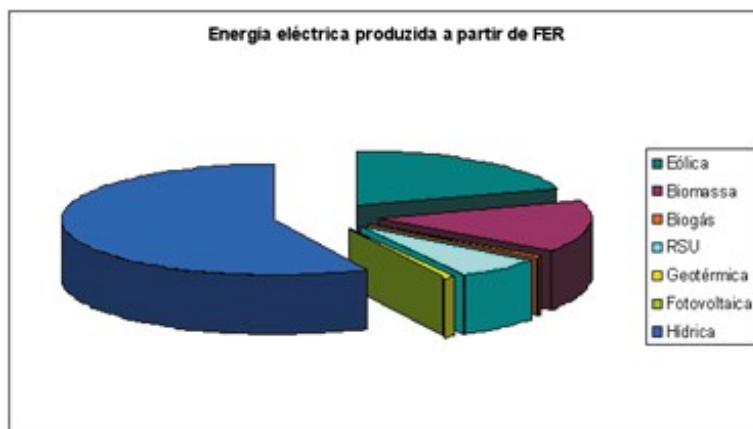


Figura 2: Energia Eléctrica produzida a partir das energias renováveis [1].

Em 2005, o peso do consumo dos principais sectores de actividade económica relativamente ao consumo final de energia, foi de 28.4% na Indústria, 35.4% nos Transportes, 16.5% no Doméstico, 13.0% nos Serviços e 6.7% nos outros sectores (onde se inclui a Agricultura, Pescas, Construção e Obras Públicas). Constata-se assim uma forte incidência dos sectores de Indústria e Transportes no consumo de energia final, como se pode observar na Figura 3 [1],[3].

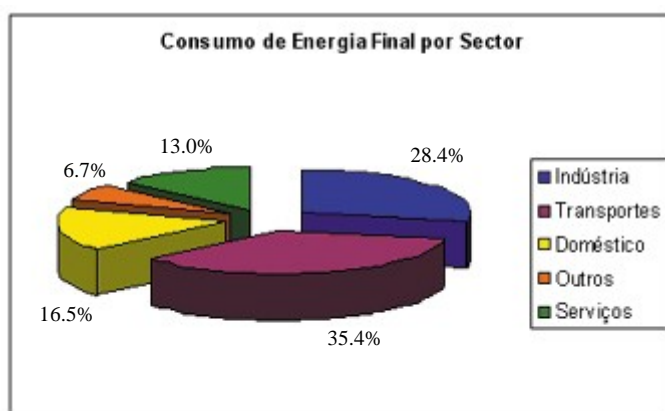


Figura 3: Consumo de Energia Final por Sector [1].

Devido a esta dependência de energia foi assinado um protocolo – Protocolo de Quioto - com limites de emissão de poluentes permitidos, obrigando os países a desenvolver tecnologias limpas e a procurar fontes alternativas de energia que sejam menos poluentes. O Protocolo de Quioto incide nas emissões de seis gases que provocam o efeito de estufa: o dióxido de carbono (CO₂), o Metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O), os hidrocarbonetos fluorados (HFC), os hidrocarbonetos perfluorados (PFC), o hexafluoreto de enxofre (SF₆). Estes poluentes trazem problemas à saúde humana, aos ecossistemas e ao equilíbrio termodinâmico do planeta. Pelo acordo, os países da OCDE deverão reduzir as emissões de dióxido de carbono em 8% relativamente ao ano de 1990. Os Estados-Membros da União terão de reduzir, em conjunto, as suas emissões de gases com efeito de estufa em 8% entre 2008 e 2012 [1], [2].

Várias directivas europeias foram aprovadas de forma a impor limites de emissão de poluentes e promover a utilização de fontes renováveis de energia. Em 2010,

na União Europeia, o uso de fontes de energia renováveis no consumo energético deverá atingir os 12%, duplicando o valor no ano de referência de 1998. O uso destas fontes deverá ser responsável por 21% de produção de energia eléctrica (38% em Portugal). Os transportes deverão utilizar em 2010 5,75% de bio-combustíveis [2].

1.2 A Energia Fotovoltaica

A energia fotovoltaica tem como fonte um recurso universal, gratuito e não poluidor, o sol. Os painéis fotovoltaicos convertem a energia proveniente do sol em energia eléctrica. Estes painéis são modelares e portáteis, podem melhorar a estética dos edifícios podendo substituir revestimentos (fachadas, telhados, etc.), não produzem ruído e a sua manutenção é reduzida. Com este tipo de energia é possível melhorar a rede eléctrica local e descentralizar a produção de energia eléctrica [3], [4],[5].

As instalações de sistemas fotovoltaicos, tipicamente descentralizadas, poderão também contribuir para a criação de novos postos de trabalho altamente especializados nas fábricas de painéis solares. Ao nível local pode ainda dar origem a emprego para electricistas, instaladores, equipas de manutenção tendo portanto um impacto social relevante [3], [4],[5].

1.2.1 Mercado Fotovoltaico

O mercado PV é um dos mais dinâmicos no panorama energético. Em 2004, a capacidade instalada mundial de energia solar era de aproximadamente 2,6 GW. Este dado refere-se à energia produzida por meios fotovoltaicos desprezando os outros meios directos de produção. O maior produtor mundial é o Japão, com

1.13 GW_p instalados, e o segundo é a Alemanha, com 794 MW_p, e o terceiro são os Estados Unidos, com 365 MW_p (Figura 4) [6].

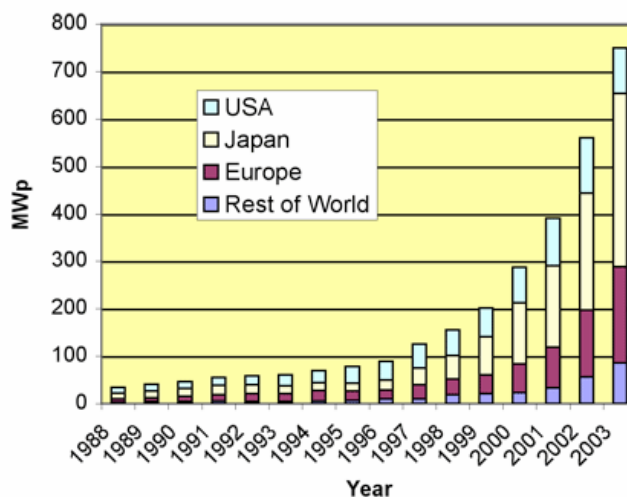


Figura 4: Evolução da produção de células solares (Fonte: Renewable Energy World and Photon International) [6].

Apesar deste crescimento acentuado, a contribuição da electricidade PV para o sistema energético mundial é ainda insignificante, uma característica que é, apesar de tudo comum a todas as energias renováveis, com a excepção da biomassa e da grande hídrica (se entendida como tal).

Em termos de aplicações, o mercado PV tem vindo a sofrer alterações estruturais significativas ao longo do tempo. De facto, até 1997 o mercado foi dominado pelas aplicações remotas (electrificação de localidades rurais remotas, telecomunicações, bombagem de água, iluminação). No final de 2000, a capacidade total instalada de energia fotovoltaica era de cerca de 1000 kWp. Nos últimos três anos, verificou-se um aumento considerável das aplicações com ligação à rede em edifícios, que correspondem a 26% da potência total instalada, para o que muito contribuiu o Programa Sunflower da BP. Neste sector, os sistemas fotovoltaicos podem fornecer electricidade aos edifícios, contribuir para a sua iluminação e ajudar a controlar a ventilação [7].

Na Figura 5 está representada a previsão da capacidade cumulativa global do mercado PV feita pela Associação Europeia da Indústria Fotovoltaica. A EPIA prevê

instalações anuais de 7 GWp antes do ano de 2010 e 10.9 GWp antes de 2012. Considera que nos próximos 5 anos o mercado de PV global será 5 vezes maior que estava em 2007. No final de 2012 poderá ser alcançada uma capacidade global cumulativa de 44 GWp. Isto é equivalente à capacidade de 44 reactores nucleares. Pode-se afirmar que a tecnologia PV está claramente a tornar-se uma principal fonte de energia global [8].

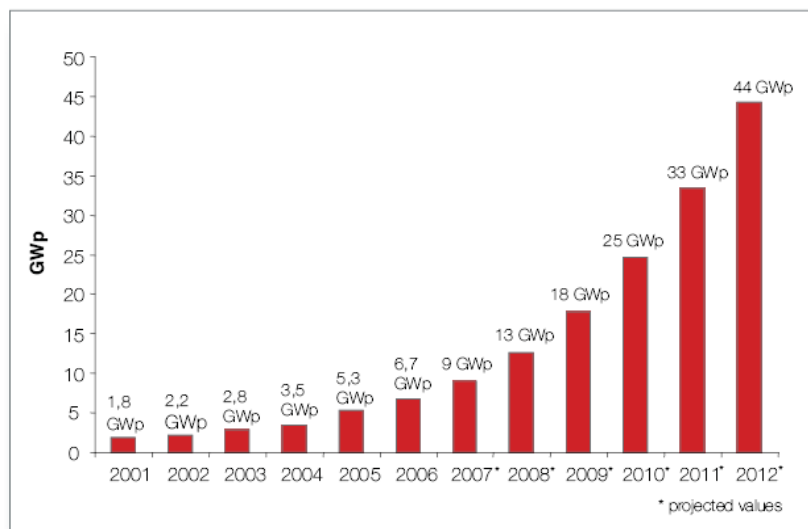


Figura 5: Previsão da capacidade cumulativa Global do mercado PV [8].

A Figura 6 mostra a distribuição ao nível geográfico do mercado PV prevista pela EPIA. É esperado que a Alemanha permaneça líder do mercado e o aumento consideravelmente durante os próximos anos. O crescimento maior é previsto em particular para o Resto a Europa em países como a Espanha, Itália, França e Grécia. Os E.U.A. também poderão usar seu vasto potencial solar e discutir a liderança do mercado PV com a Alemanha. O desenvolvimento no Japão do mercado PV depende da decisão do governo japonês de reintroduzir, ou não, um programa de apoio. Também haverá um crescimento do mercado PV no Resto de Ásia, em particular na Índia, e na Coreia do Sul [8].

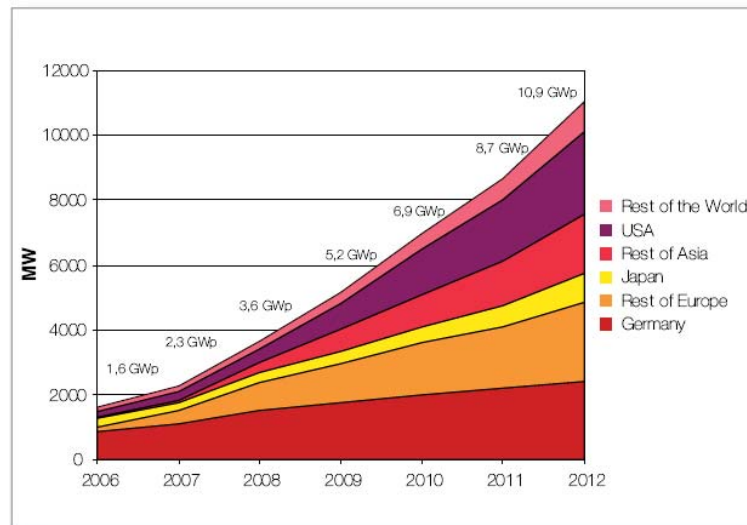


Figura 6: Distribuição global do mercado PV [8].

A integração de painéis fotovoltaicos nos edifícios permite a produção de electricidade. Para além disso, os painéis podem tornar-se parte integrante do edifício, substituindo outros materiais de construção e reduzindo significativamente o custo [9].

Ao nível urbano, os painéis fotovoltaicos podem ser utilizados nas fachadas, nas coberturas e nos atriuns dos edifícios [9],[10].

Quando aplicados nas fachadas, os painéis aparecem como cortina de vidro, fachadas opacas, toldos, brises e venezianas [13],[14]. Os fotovoltaicos chamados cortinas de vidro são uma grande vantagem para o edifício pois permite a iluminação natural e o contacto visual com o exterior. As fachadas opacas funcionam como elemento de energia solar passiva, devido à sua elevada inércia térmica, como também, através da transferência de calor gerada e acumulada na caixa-de-ar entre fotovoltaicos e o vidro interior [14]. Os arquitectos nesta solução poderão optar por diferentes espaçamentos entre células, cores e tamanhos, podendo conjugar produção de energia, estética e conforto térmico. O custo da aplicação de painéis nos edifícios é menor do que outros materiais, como por exemplo, a pedra polida, como se pode observar na Figura 7 [15].

Materiais para fachada	Custo/m ² (euros) (valor aproximado)
Pedra Polida	< 1200
Fotovoltaico	< 800
Pedra	< 700
Vidro	< 600
Chapa metálica	< 250

Figura 7: Custo para diferentes tipos de revestimento de fachada [15].

Os painéis fotovoltaicos quando aplicados nas coberturas têm inúmeras vantagens: a produção de energia, a redução da manutenção, o reembolso mais rápido dos investimentos de instalação e a protecção dos raios ultravioletas e da água da chuva.

Na aplicação em atriuns, há a conjugação de vidros com os módulos PV, aumentando o conforto térmico e aproveitando a luz natural [11],[12].

Antes da instalação de PV deve-se ter em atenção os factores ambientais, estruturais, estéticos e económicos. Os factores ambientais a ter em conta são a sombra com edifícios vizinhos, a temperatura, latitudes do local, orientação solar e ângulo de inclinação dos módulos. Ao nível de estrutura deve-se ter em atenção a energia requerida, o peso e tamanho dos módulos escolhidos, as formas de fixação, o planeamento da operação e a manutenção do sistema. Por fim, o PV deve enquadrar-se com a envolvente e procurar uma conjugação harmoniosa com outros materiais de construção integrados no próprio edifício [10].

Na Europa muitos proprietários de casas estão a optar pela instalação de painéis fotovoltaicos nas coberturas, estruturas de vidro para vãos ou clarabóias, substruturas e telhas, apesar do elevado custo da instalação e produção. Estes custos podem ser reduzidos cerca de 30 a 50% quando há a substituição dos materiais de construção por painéis fotovoltaicos. Com a instalação dos painéis os proprietários recebem os benefícios gerados pelos painéis fotovoltaicos, ou seja, consomem e vendem energia às companhias eléctricas nacionais [9].

Os arquitectos, engenheiros e construtores quando pretendem instalar painéis fotovoltaicos num edifício, devem fazer um planeamento em conjunto numa fase preliminar do projecto e, desta forma, reduzir os custos e viabilizar a produção de

energia. Uma problemática existente aquando a instalação PV é a falta de formação dos profissionais do sector da construção, bem como do proprietário. Em vários países da Europa tem-se criado manuais acessíveis ao público e investido na formação sobre a tecnologia PV. Outro factor de elevada importância é o papel dos organismos públicos que, através de obras públicas, se tornam uma peça chave para a divulgação podendo colocar esta tecnologia mais ao alcance da população [9], [10].

Em Portugal a exposição solar é bastante elevada, mas apesar disso o investimento na tecnologia PV é reduzida [16]. É aplicada normalmente em sistemas de bombagem de água, pequenas habitações/casas sem fornecimento de energia da rede pública (Figura 8), fundamentalmente no sul do país, na zona do Alentejo e Algarve (Vale da Rosa, Castro Daire e Ourique), e sem qualquer aspecto de integração arquitectónica [3], [11]. Também são encontradas aplicações do tipo mobiliário urbano, aplicações em sistemas de sinalização ao longo das auto-estradas, e casos muito pontuais de iluminação pública fotovoltaica. Por fim, no nosso País, entrou em funcionamento em 27 de Março de 2007 a Central Solar Fotovoltaica de Serpa (CSFS), a maior unidade do género do Mundo. Fica situada no Alentejo numa das áreas de maior exposição solar da Europa e tem capacidade instalada de 11 MW, suficiente para abastecer cerca de oito mil habitações. Entretanto está projectada e já em fase de construção outra central com cerca de seis vezes a capacidade de produção desta (64MW), também no Alentejo, em Amareleja, concelho de Moura [7], [11].

Em Portugal existem alguns projectos de integração de painéis fotovoltaicos nos edifícios como é o caso do projecto da Escola Alemã em Lisboa e o recém-criado edifício do INETI (Figura 9). Um outro caso de integração, não de fotovoltaicos, mas sim de solar térmico, que é o edifício da BRISA [12].



Figura 8: Imagem de um painel fotovoltaico numa casa isolada e num parquímetro [3].



Figura 9: “Edifício Solar XXI” do Departamento de energias Renováveis do INETI [3], [17].

1.2.2 Evolução da Tecnologia Fotovoltaica

O efeito fotovoltaico, relatado pela primeira vez por Edmond Becquerel, em 1839, é o aparecimento de uma diferença de potencial, nos extremos de uma estrutura de material semicondutor, produzida pela absorção de luz. A célula fotovoltaica é a unidade fundamental do processo de conversão. Em 1877, foi concebido o primeiro dispositivo fotovoltaico por W. G. Adams e R. E. Day, mas apenas em 1956 se iniciou a produção industrial [7].

Inicialmente, as células solares eram utilizadas em sistemas espaciais (menor custo e peso) fornecendo a quantidade de energia necessária para longos períodos de permanência no espaço. Com o passar dos anos, como resultado da redução dos custos de produção é viabilizada a sua utilização em sistemas terrestres.

A tecnologia Fotovoltaica (PV) pode ser dividida em três gerações [15]. A primeira geração baseia-se na tecnologia standard de silício. O silício monocristalino é o

material mais usado na composição das células fotovoltaicas, atingindo cerca de 60% do mercado. A uniformidade da estrutura molecular resultante da utilização de um cristal único é ideal para potenciar o efeito fotovoltaico. O rendimento máximo atingido em laboratório ronda os 24%, o qual em utilização prática se reduz para cerca de 15%. A produção de silício cristalino é cara [18].

O silício policristalino, constituído por um número muito elevado de pequenos cristais da espessura de um cabelo humano, dispõe de uma quota de mercado de cerca de 30%. As descontinuidades da estrutura molecular dificultam o movimento de electrões e encorajam a recombinação com as lacunas, o que reduz a potência de saída [18]. Por este motivo os rendimentos em laboratório e em utilização prática não excedem os 18% e 12%, respectivamente. Em contrapartida, o processo de fabricação é mais barato do que o do silício cristalino.

O silício amorfo não tem estrutura cristalina, apresentando defeitos estruturais que, em princípio, impediriam a sua utilização em células fotovoltaicas, uma vez que aqueles defeitos potenciavam a recombinação dos pares electrão-lacuna. No entanto, se ao silício amorfo for adicionada uma pequena quantidade de hidrogénio, por um processo chamado *hidrogenação*, os átomos de hidrogénio combinam-se quimicamente de forma a minimizar os efeitos negativos dos defeitos estruturais. O silício amorfo absorve a radiação solar de uma maneira muito mais eficiente do que o silício cristalino, pelo que é possível depositar um filme de silício amorfo sobre um substrato (metal, vidro, plástico). Este processo de fabrico é ainda mais barato do que o do silício policristalino [18].

Os equipamentos solares domésticos (calculadoras, relógios) são habitualmente feitos com células de silício amorfo, representando cerca de 4% do mercado. Em laboratório é possível obter rendimentos da ordem de 13%, mas as propriedades conversoras do material deterioram-se em utilização prática, pelo que os rendimentos descem para cerca de 6% [18].

Estas células fotovoltaicas apresentam uma desvantagem porque o refinamento do silício com um grau de pureza adequado ao fabrico de células é um processo dispendioso [7].

Na tentativa de reduzir o custo associado à tecnologia fotovoltaica aparece a segunda geração PV. A segunda geração de materiais fotovoltaicos baseia-se no uso de filmes finos de semicondutores. A vantagem de utilizar estes filmes é a de reduzir a quantidade de materiais necessários para os produzir, e assim reduzir os custos. Actualmente, existem diferentes tecnologias e materiais semicondutores em investigação ou de produção em massa, como o silício amorfo, silício policristalino ou microcristalino, CdTe (telureto de cádmio), CIS (CuInSe₂), CIGS (Cu(In,Ga)Se₂) e CISu (CuInS₂). Tipicamente, as eficiências das células fotovoltaicas de filmes finos são mais baixas de que as de silício cristalino, mas os custos de produção são também mais baixos, pelo que se pode atingir um preço mais reduzido por watt. Como a massa é reduzida, estes painéis são facilmente colocados em telhados, e podem ainda, ser utilizadas em materiais flexíveis como os têxteis [7].

A terceira geração corresponde ao actual estágio de desenvolvimento, em que se assiste ao aparecimento de novos materiais e conceitos de arquitectura da célula, bem como à combinação de técnicas inerentes à primeira e à segunda geração. Tem-se igualmente assistido ao desenvolvimento específico de materiais para determinadas aplicações, como por exemplo, células cristalinas transparentes para o mercado das aplicações em edifícios [7].

Em Portugal, existem várias instituições a investigar e a desenvolver a tecnologia PV [21]. Estas investigações são centradas no silício amorfo, no silício nano-cristalino e em filmes finos. No Departamento de Materiais e Ciência da Faculdade de Ciências e Tecnologia na Universidade Nova de Lisboa (CENIMAT)[22] são efectuadas investigações em silício amorfo. No Laboratório de Semicondutores e Aplicações Fotovoltaicas da Faculdade de Ciências na Universidade de Lisboa (LAFS)[23], dirigido por António Vallêra, estuda o crescimento de cristais de silício directamente sob a forma de fita, que é cortada em finas bolachas (wafers). Na Universidade de Aveiro, no Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro / UIMC são feitas investigações em nano-tecnologia

para PV e, no Departamento de Física, é investigada a tecnologia de filmes finos baseada em Cu(In,Ga)Se₂.

Outras instituições como o INETI - Instituto Nacional de Engenharia, Indústria e Inovação) [17], Agências da Energia (ADENE [24] e agências regionais), serviços públicos (EDP [25]) e instituições privadas de investigação (INESC Porto - Instituto de Engenharia de Sistemas e Computadores [26]), estão a realizar a investigação e a executar projectos PV de demonstração. Para além destas instituições, associações, como a SPES [7] (National Solar Energy Society) e APISOLAR [27] (fabricante e instalador associação) também estão envolvidos em actividades divulgação.

1.3 Objectivo do Trabalho Desenvolvido

O objectivo da tese é o crescimento e caracterização de filmes finos de CuInSe₂ para o desenvolvimento de células fotovoltaicas. Pretende-se preparar CuInSe₂ do tipo-p e, isso é obtido garantindo uma ligeira deficiência em cobre na composição final do filme, Cu:In \approx 0.9 [37]. Foi ainda objectivo deste trabalho, a familiarização com as técnicas de deposição e a caracterização de todos os materiais necessários à preparação de uma célula fotovoltaica completa.

1.3.1 Estado da Arte

A tecnologia fotovoltaica baseada em semicondutores ternários CuInSe₂ (CIS), CuGaSe₂, CuInS₂ e Cu(In,Ga)(S,Se)₂(CIGS) teve uma grande evolução neste últimos anos. O primeiro trabalho baseado em CIS mostrou que este material era complexo, mas bastante promissor na tecnologia de filme fino [29], [30].

Na Figura 10 visualiza-se a evolução e pesquisa da eficiência de Células de filme fino CuInSe₂ em diferentes Laboratórios/Empresas ao longo dos anos [31]. Esta figura mostra que a eficiência de células de CIS tem aumentado.

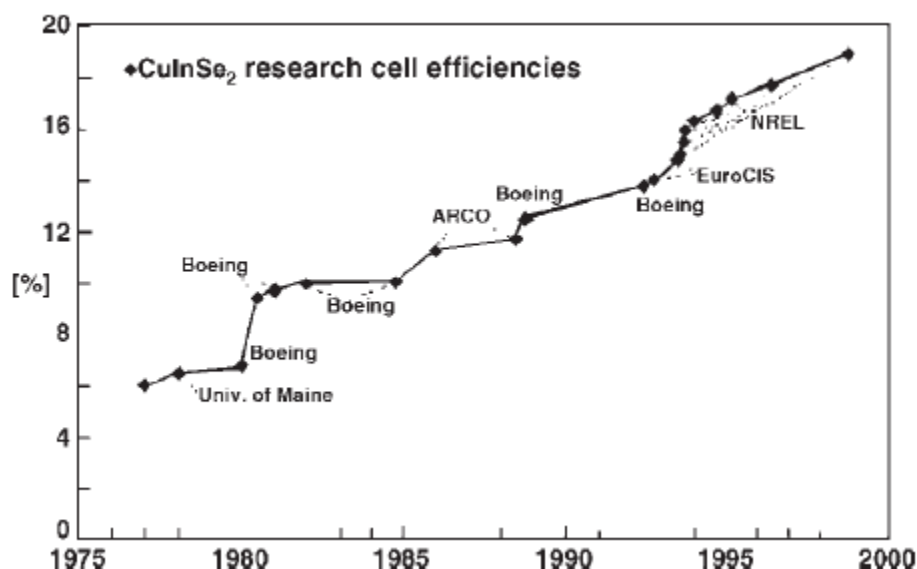


Figura 10: Evolução e pesquisa da eficiência de Células de filme fino CuInSe₂ em diferentes Laboratórios/Empresas ao longo dos anos [31].

Alguns dos Laboratórios e Empresas que estudam este tipo de células são a Universidade de Maine, a Boeing, a ARCO Solar, a EuroCIS e a NREL. As eficiências obtidas em 1977 foram na ordem dos 6%, tendo aumentado até 1999, para os 19,5% [32], [41].

A ARCO Solar desenvolveu nos anos 80, uma tecnologia adaptada ao processamento de filmes finos produzindo filmes por *sputtering* de metais e posterior selenização [33]. A técnica de selenização foi a base da primeira produção piloto introduzida no mercado de módulos CIS pela Siemens Solar. Estes módulos são atractivos pois a sua eficiência é da ordem dos 12% [34].

Em desenvolvimentos posteriores, foi adicionado Ga e S para ajudar a aumentar a eficiência. A evolução de células baseadas em CIGS foi estudada por diferentes empresas. Foram aplicados diferentes métodos de deposição e obtidas várias eficiências [35], como pode ser observados na Figura 11.

Performance of CIGS cells and modules

Process	Laboratory cell efficiency (%)	Module efficiency (%)/area (cm ²)	Laboratory/company status
Selenization of precursor	>16	12.1/1 × 4 ft ^a	Siemens, pilot production
Metal films	–	14.7/18 ^b	–
Coevaporation/sequential evaporation	18.8	–	NREL [143]
	17.2	13.9/90 ^b	IPE [144]
	16.2	12.7/800 ^b	ZSW, laboratory production; Würth Solar, pilot production
	–	9.6/135 ^a	EPV
	11.5	5.6/240	Global Solar [139]
	–	16.8/19 ^b	Angstrom Solar Center [145]
Non-vacuum processes	>11	8/74	ISET [146], Unisun [147]

^a Independently confirmed at NREL.^b Independently confirmed at ISE/Fraunhofer.**Figura 11:** Eficiência de células de CIGS obtidas em laboratório e em módulos em diferentes empresas [35].

As eficiências alcançadas ainda podem melhorar com a otimização dos parâmetros nos processos de deposição e com o aumento do bandgap. Um desafio futuro é realizar dispositivos com uma tensão de circuito aberto elevada, quando comparada com o bandgap. Por outro lado, ao compreender melhor o funcionamento destes dispositivos, nomeadamente, as propriedades da superfície e da junção, podem ajudar a desenvolver células mais eficientes. Outros aspectos a desenvolver, será a substituição da camada CdS, a redução da espessura do filme CuInSe₂ ou a substituição do In, pois é um elemento raro [35],[36].

Capítulo II – Princípios Básicos do Funcionamento de uma Célula fotovoltaica

Neste capítulo serão abordados alguns conceitos teóricos fundamentais para compreender a preparação e o funcionamento de uma célula fotovoltaica baseada em silício.

2.1 Princípios gerais baseados em Silício

Uma célula fotovoltaica transforma a energia luminosa em eléctrica. Esta célula normalmente é feita com materiais semicondutores, por exemplo, o silício.

Num cristal de silício os seus átomos formam ligações covalentes com os seus vizinhos através da partilha dos electrões de valência. Como resultado desta partilha forma-se a banda de valência [38].

Para que os electrões se possam deslocar têm de adquirir energia suficiente para passarem da banda de valência para a banda de condução. Esta energia é designada por hiato (Band gap) e no caso do cristal de silício é de 1,12 eV [39].

Quando um fóton da radiação solar contendo energia suficiente atinge um electrão da banda de valência, este move-se para a banda de condução, deixando uma lacuna no seu lugar, a qual se comporta como uma carga positiva. Neste caso, diz-se que o fóton criou um par electrão – lacuna [38].

Uma célula fotovoltaica constituída por cristais de silício puro não produziria energia eléctrica. Os electrões passariam para a banda de condução mas acabariam por se recombinar com as lacunas, não dando origem a qualquer corrente eléctrica [38].

Para haver corrente eléctrica é necessário que exista um campo eléctrico, isto é, uma diferença de potencial entre duas zonas da célula. Através do processo conhecido como dopagem do silício, que consiste na introdução de impurezas com o objectivo de alterar as suas propriedades eléctricas, é possível criar duas camadas na célula: a camada tipo *p* e a camada tipo *n*, que possuem,

respectivamente, um excesso de portadores de carga positiva e um excesso de portadores de carga negativa, relativamente ao silício puro ou intrínseco [38].

O boro é o dopante normalmente usado para criar a região tipo *p*. Um átomo de boro forma quatro ligações covalentes com quatro átomos vizinhos de silício, mas como só possui três electrões de valência, existe uma ligação apenas com um electrão, enquanto as restantes três ligações possuem dois electrões. Este defeito dá origem a um estado aceitador que ao receber um electrão de uma ligação vizinha dá origem a uma lacuna, a qual se comporta como uma carga positiva que viaja através do material, pois de cada vez que um electrão vizinho a preenche, outra lacuna se cria [38].

O fósforo é o material usado para criar a região tipo *n*. Um átomo de fósforo tem cinco electrões de valência, pelo que cria quatro ligações covalentes com os átomos de silício vizinhos e deixa um electrão livre, que viaja através do material.

Na região onde os dois materiais se encontram, designada *junção p-n* (Figura 12), cria-se um campo eléctrico que separa os portadores de carga que a atingem: os electrões, excitados pelos fotões com energia suficiente para excitar electrões da banda de valência para a banda de condução, são acelerados para um terminal negativo, ao passo que as lacunas são enviadas para um terminal positivo. Nestas condições, ligando os terminais a uma carga, circulará corrente eléctrica, como pode-se visualizar na Figura 13.

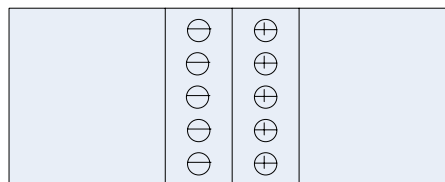


Figura 12: Esquema da junção p-n [38].

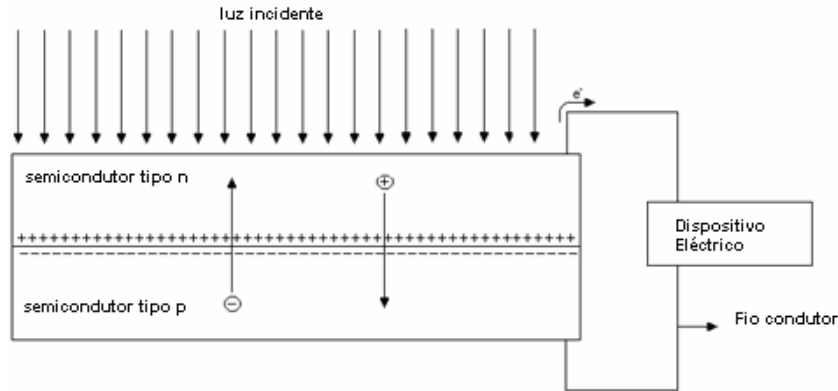


Figura 13: Esquema do funcionamento de uma célula solar.

2.2 Característica I-V de uma Célula Fotovoltaica

Uma célula fotovoltaica é modelizada por um circuito eléctrico representado na Figura 14. Assim, a sua característica I-V é idêntica à de um díodo.

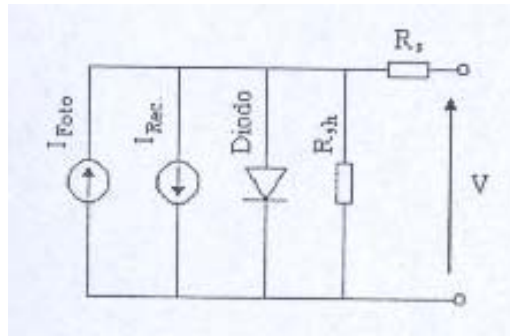


Figura 14: Diagrama do circuito equivalente de uma célula fotovoltaica [40].

A equação de densidade de corrente (J) para um díodo é dada pela equação 2.

$$J(V) = J_0 \left(e^{\frac{q(V - R_s J)}{AkT}} - 1 \right) + \frac{V - R_s J}{R_p} - J_{ph} \quad (2)$$

Sendo J a densidade de corrente, V o potencial aplicado, J_0 a corrente de saturação, q a carga de electrão, R_s e R_p as resistências em série e paralelo, A a constante de um díodo ideal, kT a constante de boltzmann multiplicada pela temperatura e, J_{ph} , densidade de corrente gerada quando a célula está iluminada [40].

Na ausência de resistências em série e em paralelo ($R_s = 0; R_p = \infty$) pode-se escrever uma equação mais simplificada, equação 3,

$$J(V) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{AkT}} - 1 \right) - J_{ph} . \quad (3)$$

A corrente de curto-circuito J_{sc} ($V=0$) e o potencial de circuito aberto V_{oc} ($J=0$) podem ser dados pela equação 4 e 5 [40], respectivamente,

$$J_{sc} = -J_{ph} \quad (4)$$

$$V_{oc} = \frac{AkT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) . \quad (5)$$

O parâmetro mais importante nas células fotovoltaicas é a sua eficiência, η [40]. Esta é dada pelo quociente entre a potência máxima da célula (P_m) e a intensidade incidente, I_s , equação 6,

$$\eta = \frac{J_m V_m}{I_s} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{I_s} . \quad (6)$$

Onde o factor de forma [40] é definido pela equação 7,

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} . \quad (7)$$

A densidade da corrente em função do potencial pode ser observada na Figura 15, no caso da célula estar iluminada ou no escuro. Pela análise desta figura pode-se determinar a densidade de corrente de curto-circuito, o potencial de circuito aberto e o ponto onde a potência é máxima [40].

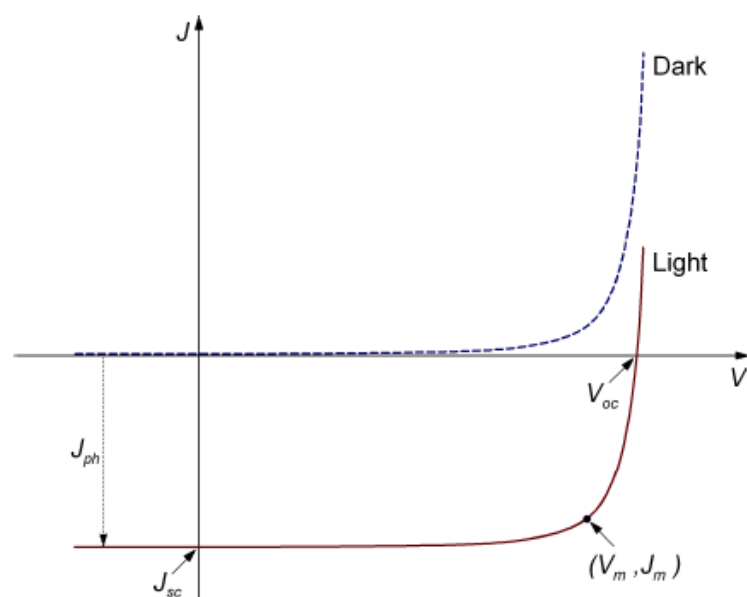


Figura 15: Relação entre a densidade de corrente eléctrica e o potencial, quando a célula está no escuro ou iluminada. [41]

Capítulo III – Princípios Básicos de CIS

Neste capítulo será analisado o diagrama de fases do filme de CuInSe₂ e a estrutura da calcopirite. São também abordadas as propriedades eléctricas e ópticas e a estrutura de CuInSe₂ (CIS).

3.1 Preparação de Filmes de CuInSe₂

3.1.1 Diagrama de Fases Cu-In-Se

Para se compreender em que condições é possível crescer a camada de absorção (CuInSe₂) com as propriedades desejadas é útil analisar o diagrama de fases dando particular ênfase à secção Cu - In - Se [41].

Quando o Cu está em excesso os filmes serão constituídos por uma mistura de Cu₂Se+CuInSe₂, como pode ser observada na Figura 16.

A fase do composto CuInSe₂ (também conhecido por α -CIS) ocorre quando a concentração de Cu está à percentagem 24.5% (50.8 mol% In₂Se₃), onde a temperatura máxima é de 780°C [41], [42].

Quando há deficiência de Cu, existem várias fases se podem formar como por exemplo β -CIS (CuIn₂Se_{3.5}, CuIn₃Se₅), γ -CIS (CuIn₅Se₈) e In₂Se₃. O composto β -CIS é também chamado por "ordered vacancy compound" (OVC) ou "ordered defect compound" (ODC) [42].

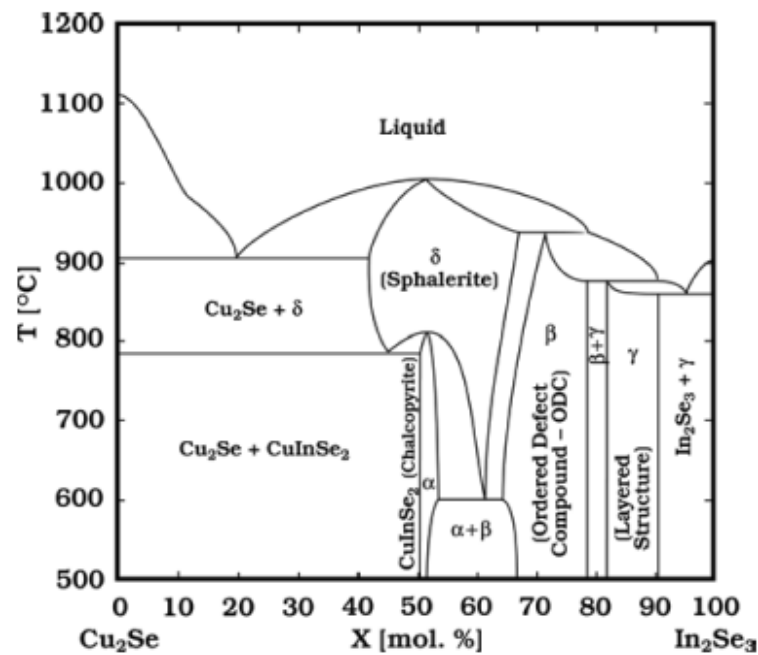


Figura 16: Diagrama de fases do sistema Cu - In - Se, desde Cu₂Se até In₂Se₃ [41], [42].

3.1.2 Estrutura da Calcopirite

A camada de absorção, α -CIS, tem uma estrutura idêntica à da calcopirite (CuFeS₂). A calcopirite é caracterizada por uma estrutura de coordenação tetraédrica de faces centradas (fcc) [43] como indica a Figura 17.

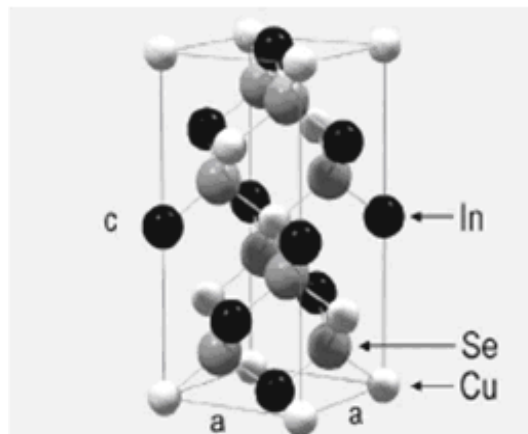


Figura 17: Esquema representativo de uma célula unitária de um cristal de calcopirite [59].

Como se eschematiza na Figura 16, a calcopirite pode dividir-se em dois esquemas cúbicos de corpo centrado. No primeiro, catião está no centro (cobre) e

os átomos de selênio formam o cubo. No segundo, o anião (selênio) encontra-se no centro e os dois átomos de índio e os dois átomos de cobre formam o cubo [41].

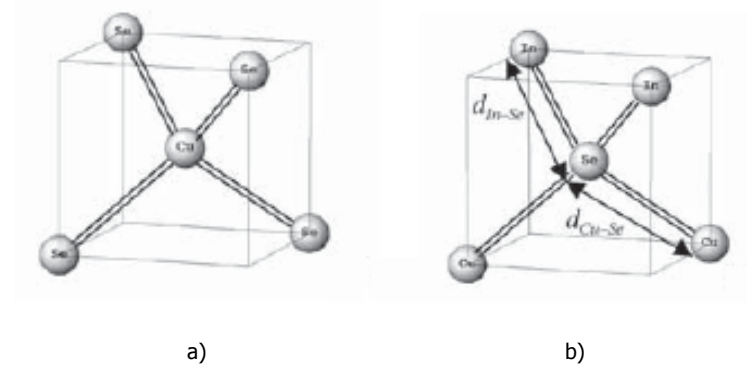


Figura 18: Esquemas de estruturas onde catião está no centro (cobre) e os átomos de selênio formam o cubo e o anião (selênio) encontra-se no centro e os dois átomos de índio e os dois átomos de cobre formam o cubo [41].

A célula unitária de α -CIS tem como constantes de rede $a = 5.784 \text{ \AA}$, $c = 11.616 \text{ \AA}$ [44],[45], a distância entre os átomos de Cu e Se $d_{Cu-Se} = 2.484 \text{ \AA}$ e a distância entre os átomos de In e Se $d_{In-Se} = 2.586 \text{ \AA}$ [46].

3.1.3 Propriedades Ópticas e Eléctricas de CIS

O composto CIS têm um elevado coeficiente de absorção o que é bastante apropriado para a produção de células fotovoltaicas. O CIS tem uma banda proibida ou hiato óptico directo, ou seja, o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução coincidem no espaço dos ks. Logo, absorve a luz com grande eficiência [40].

A intensidade de luz monocromática ao propagar-se através do material absorvente decai exponencialmente com a profundidade de acordo com a equação (8),

$$I(h\nu, d) = I(h\nu, 0)e^{-\alpha(h\nu)d}. \quad (8)$$

O coeficiente de absorção $\alpha(h\nu)$ de CuInSe₂ é $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ para a energia de um fóton de $h\nu = E_g + 0.2 \text{ eV}$, onde E_g representa a energia do iato óptico do respectivo material. Como o coeficiente de absorção depende do comprimento de onda implica que fótons com energias elevadas vão ser absorvidos muito próximos da superfície de CIS, enquanto que fótons com energias próximas do iato óptico vão penetrar mais profundamente no CIS [40]. Na Figura 19 está representado o coeficiente de absorção óptico em vários condutores.

O elevado coeficiente de absorção do CIS significa que se pode reduzir a quantidade de material utilizado na preparação de uma célula baseada neste material.

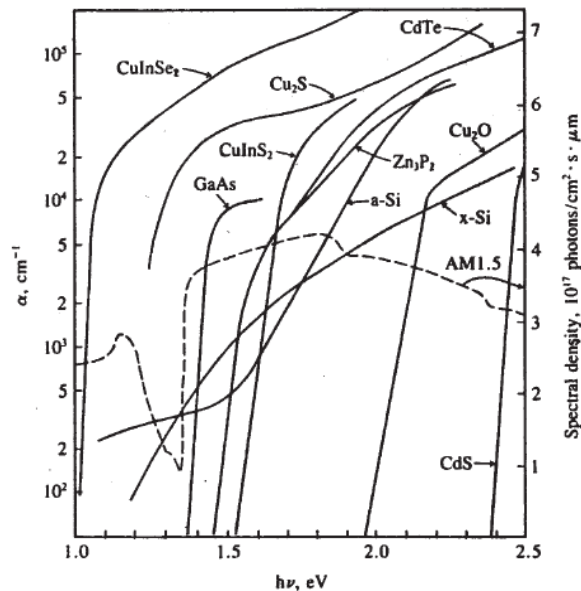


Figura 19: Coeficiente de absorção óptico em vários condutores [41], [48].

3.2 Estrutura de uma Célula de CIS

Uma célula de CIS tem por base um substrato sobre o qual se deposita molibdénio por *DC-sputtering* [49]. A camada de Mo deve ter uma espessura de aproximadamente $1 \mu\text{m}$. A camada absorvente de CIS é preparada em duas etapas de forma a atingir uma espessura de aproximadamente $2 \mu\text{m}$. A primeira etapa é a deposição dos precursores Cu e In por *DC-sputtering* [49] e a segunda etapa

baseia-se no tratamento térmico dos precursores em atmosfera de selénio (selenização) [51]. A deposição de sulfureto de cádmio (CdS) é efectuada por banho químico [50]. Por fim, é depositado óxido de zinco (ZnO), por *RF-sputtering* [52], com a espessura de aproximadamente 0.5 μ m. Esta estrutura está esquematizada na Figura 20 [52].

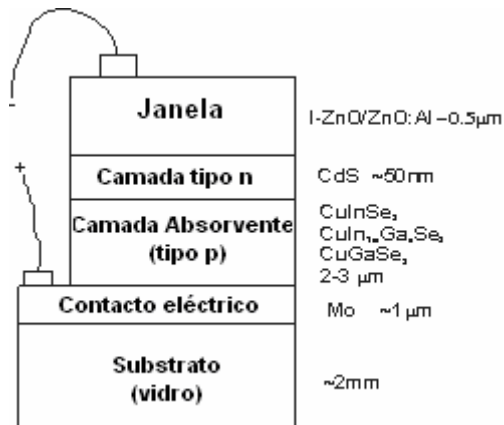


Figura 20: Estrutura de uma célula solar baseada em CIS [52].

Capítulo IV – Técnicas de Crescimento e Caracterização

Neste capítulo descrevem-se as técnicas experimentais utilizadas para a preparação e caracterização dos vários materiais necessários ao fabrico de uma célula fotovoltaica: a preparação do substrato, a preparação do molibdénio, a preparação da camada absorvente CIS (semicondutor tipo-p) e deposição de CdS (a camada tipo-n), a deposição de óxido de zinco (i-ZnO), para minimizar possíveis zonas de curto-circuito e, por fim, a deposição de ITO que é a janela óptica da célula fotovoltaica [51],[52]. Os vários passos de processamento estão sistematizados na Figura 21.



Figura 21: Esquema elucidativo das técnicas experimentais utilizadas na elaboração de uma célula fotovoltaica CIS [51],[52].

4.2. Preparação do Substrato

A célula solar de CIS tem como suporte mecânico o vidro (substrato) tendo neste caso, dimensões de 3 cm x 3 cm. A limpeza do substrato é um passo importante para a obtenção de célula solar uniforme e, por este motivo, foi adoptada uma sequência de limpeza apropriada. Em primeiro lugar, é feita uma limpeza manual do vidro com papel e álcool, sendo assim retirados os resíduos de maior dimensão. De seguida, a placa passa para um banho ultrasónico onde permanece 15min num banho de acetona, seguindo para um banho de álcool (15 min) e depois para um banho de água (15min). Posteriormente, o vidro é colocado num banho de água em ebulição durante 15min. Por fim, o vidro é seco com azoto comprimido. Nesta fase, o vidro está pronto a ser utilizado na preparação de uma célula fotovoltaica.

4.3. Deposição de Molibdénio

O molibdénio é muito utilizado em células deste tipo porque não se difunde através do CIS e tem uma condutividade que não se degrada ao longo do tempo. Esta camada será o contacto positivo da célula fotovoltaica. Está demonstrado que produz um contacto óhmico com o CIS [49].

A deposição de molibdénio foi feita sobre vidro por *DC-sputtering* numa câmara de vácuo (Figura 22) [49], com um alvo de três polegadas distanciado 7cm do suporte dos filmes (substrato). Inicialmente, foi efectuada a deposição de um filme com um caudal de 15 ml/min de Ar, à pressão de 4×10^{-3} mbar. A potência foi controlada no valor de 0.20 kW durante 20s. De seguida, foi depositada uma segunda camada com um caudal de 11,4 ml/min de Ar à pressão de 2×10^{-3} mbar. A potência passou a ser controlada a 0.15 kW durante 6min30s. O filme de Mo assim depositado apresenta uma estrutura colunar como se pode ver na Figura 23. Nesta fase, estava pronto o contacto positivo da célula solar.

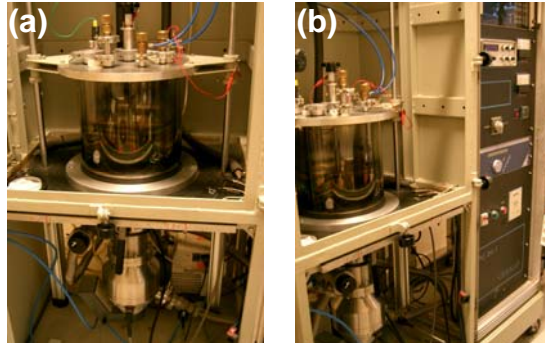


Figura 22: Câmara *DC-sputtering* utilizada a) Vista frontal com câmara e sistema de vácuo; b) vista lateral com painel de instrumentos.

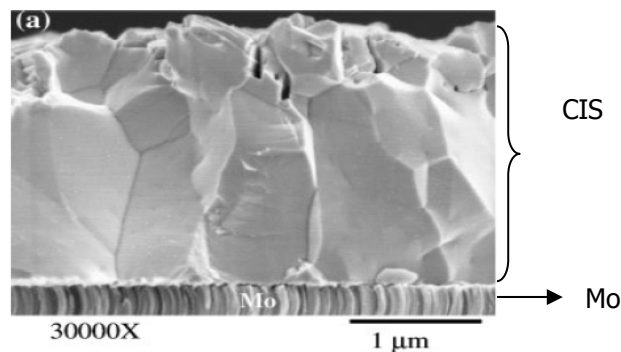


Figura 23: Morfologia de secção de CIS, com a identificação das respectivas camadas [61].

Estas condições de deposição foram adoptadas de forma a que o filme de Mo tivesse uma boa adesão ao vidro e simultaneamente uma boa condutividade eléctrica.

4.4. Deposição dos Precursores Elementares de Cobre e Índio

Com vista a obter filmes de CIS com a composição adequada é necessário controlar a razão Cu-In [37]. Assim, começou-se por proceder à calibração da deposição individual de Cu e In, produzindo-se duas curvas que relacionam espessura com tempo em condições de deposição constantes.

Tendo em conta a forma da célula unitária e as respectivas constantes de rede apresentadas na secção 3.1 e, sabendo que a espessura de CIS pretendida é aproximadamente 2µm, estimaram-se as espessuras dos precursores de Cu e In necessárias. Pela razão Cu:In determinou-se a espessura da camada de índio.

Nessa estimativa procedeu-se segundo os cálculos descritos abaixo.

Cálculo do número de átomos de Cobre por unidade de volume num filme de CIS (n_{Cu})

$$n_{Cu} = \frac{n^{\circ} \text{ de átomos de Cu}}{\text{Volume}} = \frac{4}{5.784^2 \times 11.616} = 1.03 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3$$

Cálculo do número de átomos de Cobre num filme de CIS (N_{Cu})

$$N_{Cu} = n_{Cu} \times \text{espessura} \times \text{área} = 1.03 \times 10^{22} \times 2 \times 9 \times 10^{-4} = 1.85 \times 10^{19} \text{ átomos de Cu}$$

Cálculo da espessura da camada precursora de Cobre

Tendo em conta a densidade volúmica do Cu $\rho_{Cu} = 8.92 \text{ g/cm}^3$ e a massa Molar de Cu $M_{Cu} = 63.55 \text{ g/mol}$ foi possível estimar a espessura do Cu num filme de CIS.

$$n'_{Cu} = \frac{\rho_{Cu}}{m_{Cu}} \times n_{avogadro}$$

$$n'_{Cu} t_{Cu} \times 9 = 1.85 \times 10^{19} \Leftrightarrow t_{Cu} = 0.244 \mu\text{m}$$

Cálculo do número de átomos de Índio num filme de CIS a partir da razão Cu:In

$$\frac{[Cu]}{[In]} = 0.9 \Leftrightarrow N_{In} = 2.055 \times 10^{19} \text{ átomos de Índio}$$

Cálculo da espessura da camada de Índio

Tendo em conta a densidade volúmica do In $\rho_{In} = 7.362 \text{ g / cm}^3$ e a massa Molar do In $M_{In} = 114.8 \text{ g / mol}$ foi possível estimar a espessura do In num filme de CIS.

$$n_{In} t_{In} \times 9 = 2.055 \times 10^{19} \Leftrightarrow t_{In} = 0.5917 \mu\text{m}$$

Depois da calibração e da estimativa da espessura dos precursores foi possível prever os tempos de deposição para o Cu e para o In.

Na deposição de Cu foi utilizado um alvo de 99.999% de pureza com três polegadas (7.62 cm) de diâmetro. Esta deposição foi realizada por *DC- sputtering* [51]-[56] em câmara de vácuo, onde a potência foi controlada com o valor de 0.03 kW, a diferença de potencial 298V e a intensidade de corrente 0.12A. A pressão inicial de trabalho era de 8×10^{-3} mbar com um caudal de 20 ml/min de Ar, que era reduzida para 2×10^{-3} mbar ao fazer variar o caudal 10 ml/min de Ar. O tempo de deposição utilizado inicialmente era de 5min27s passando para 10min24s para tornar os filmes mais espessos.

Após a deposição de cobre foi realizada a deposição de índio. Esta deposição foi efectuada nas mesmas condições que a de cobre, ou seja, com o mesmo controlo de potência e à mesma pressão. O alvo de índio era 99.998% puro e com diâmetro de três polegadas (7.62 cm). O tempo de deposição de índio, inicialmente, foi de 2min. Como a razão Cu:In não era a pretendida, tinha um valor médio elevado, foi necessário fazer um ajuste nos tempos de deposição para que essa razão diminuísse. Tendo em conta que a razão deveria ser aproximadamente 0.9 [37] foi ajustado o tempo de índio para 7min e 7min55s. Posteriormente, alterou-se o tempo de para 8min25s e 8min55s. Para tornar os filmes mais espessos, o tempo de índio foi alterado para os valores 18min50s e

19min10s. A deposição de Índio foi sempre feita depois da deposição de cobre e não o inverso pois, caso contrário, durante a selenização o filme descascava.

4.5. Selenização

Na selenização foi evaporado selénio com pureza de 99,999%, sobre as camadas dos precursores de cobre e de índio [52],[53],[54]. Esta evaporação foi realizada numa câmara vácuo à pressão de trabalho de 2.5×10^{-5} mbar.

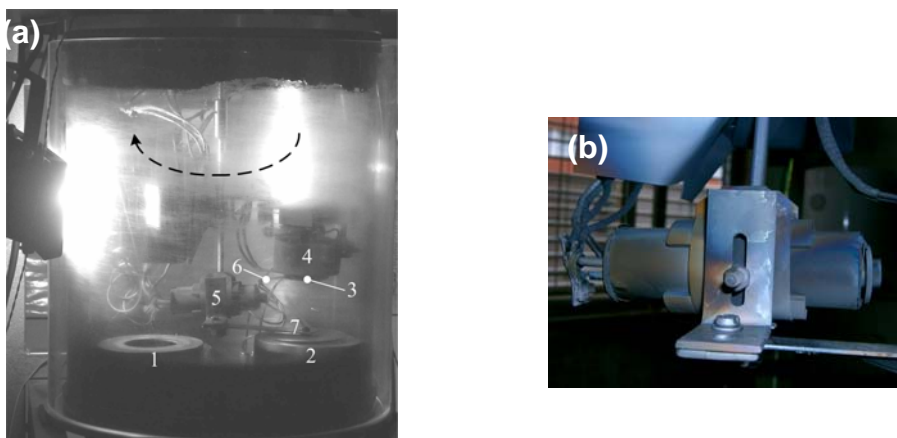


Figura 24: (a) Fotografia da câmara onde se efectuou a selenização; (b) Fotografia da fonte de evaporação de selénio.

A Figura 24 (a) mostra a câmara onde ocorreu a selenização sendo o número 5, a fonte de selénio, o número 4, o aquecedor do substrato e o número 3, o suporte do filme. A fonte de selénio pode ser vista em maior detalhe na Figura 24 (b).

A selenização foi feita com o substrato à temperatura máxima de 580°C. O controlador de temperatura foi programado para se atingir os 580°C numa hora. A esta temperatura ocorreu a selenização durante 30min. Por fim, a temperatura diminuiu até à temperatura ambiente durante aproximadamente 3 horas. Esta evolução da temperatura do substrato ao longo do tempo está esquematizada na Figura 25.

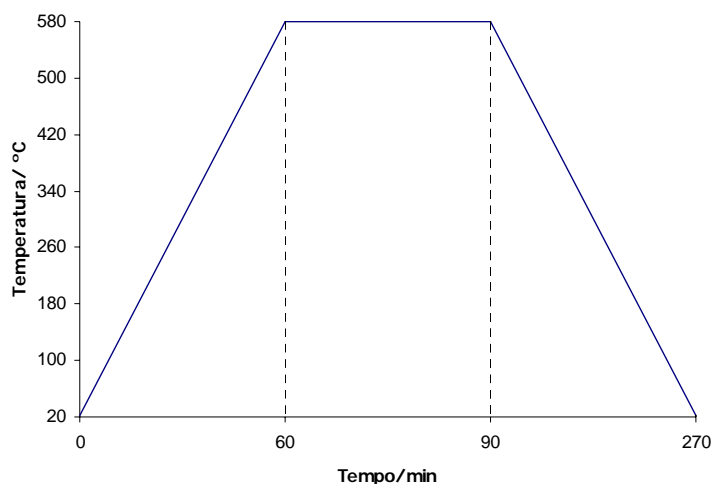


Figura 25: Evolução da temperatura de substrato durante a selenização.

A temperatura da fonte de selénio também foi controlada e iniciou-se o seu aquecimento quando a temperatura de substrato chegou aos 300°C. Aumentou o valor da temperatura ambiente até aos 150°C durante 30 min. Permaneceu nessa temperatura durante 10min. De seguida, foi aumentada a temperatura até aos 255°C, temperatura de evaporação do selénio. O tempo de evaporação da fonte de selénio foi de 30-40min, tempo necessário para que o filme estivesse toda selenizada. O perfil da temperatura da fonte de evaporação de selénio está esquematizado na Figura 26.

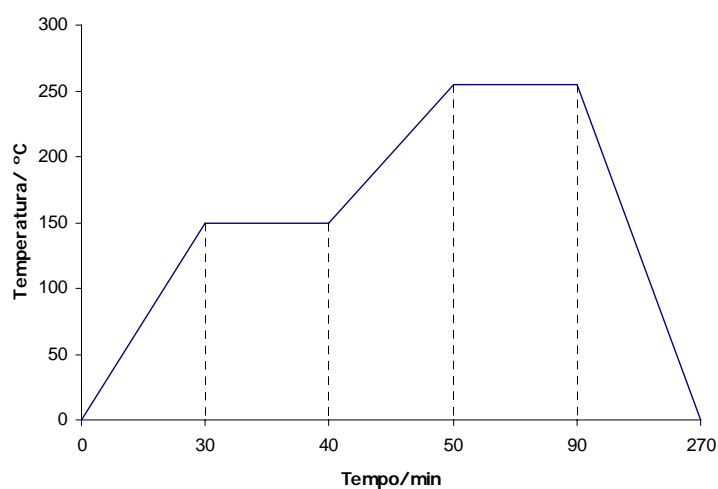


Figura 26: Evolução da temperatura da fonte de selénio durante a selenização.

Para tentar otimizar os resultados foi ajustado o procedimento de selenização. A temperatura da fonte de selénio foi aumentada 15min mais cedo do que a temperatura do substrato. A evolução da temperatura da fonte de selénio ao longo do tempo está esquematizada na Figura 27.

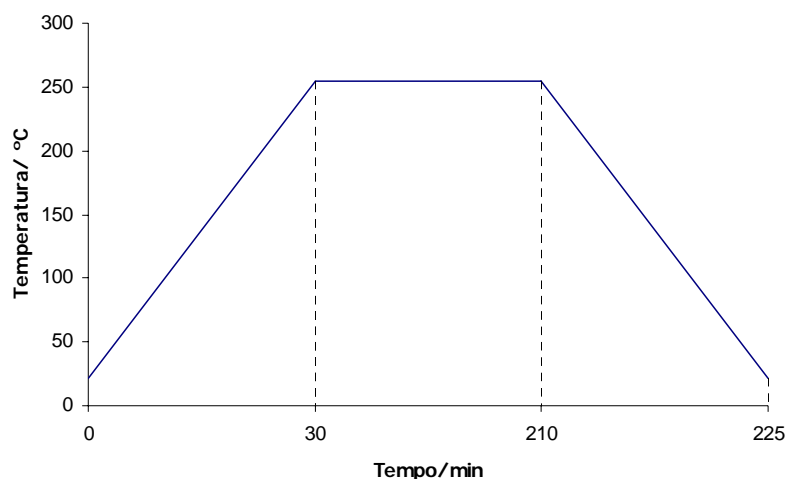


Figura 27: Evolução da temperatura da fonte de selénio durante a selenização com o novo procedimento.

4.6. Tratamento de KCN

Dadas as dificuldades em acertar a composição a partir dos filmes precursores decidiu-se introduzir o tratamento com KCN. Este tratamento tem como objectivo eliminar o excesso de cobre existente no filme [63], maioritariamente à superfície sob a forma de Cu_{2-x}Se.

Este processamento químico [63] foi constituído em três passos. Em primeiro lugar, o filme de CIS foi mergulhado num banho de cianeto de potássio (KCN) a 10% (w/w) de concentração durante 2 minutos. De seguida, foi submerso num banho de paragem constituído 50% de água desionizada e 50% de etanol. Por fim, foi mergulhado em água para limpeza [64]. Esta sequência está ilustrada na Figura 28.

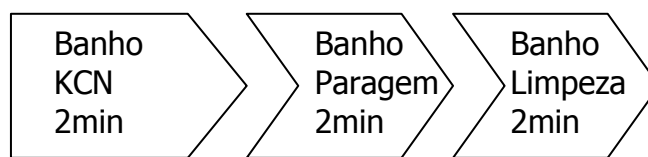


Figura 28: Esquema elucidativo do tratamento de KCN [63].

4.7. Deposição de Sulfureto de Cádmio (CdS)

A deposição de sulfureto de cádmio (CdS) [47], [49] foi realizada em banho químico [51]-[54] preparado com os componentes: acetato de cádmio de concentração 0.03 M, thioureia com concentração 0.6 M e hidróxido de amónia de concentração 7.14 M [58]. Inicialmente, foi colocada a aquecer 400 ml água num copo até se atingir a temperatura de 70°C (banho quente).

Num copo mais pequeno foram colocadas 200 ml de água desionizada, 15 ml de acetato de cádmio, 10 ml de thioureia e 25 ml de hidróxido de amónia (banho químico). De seguida, colocaram-se os filmes no banho químico. Posteriormente, quando o banho quente atingiu os 70°C, adicionou-se o banho Químico em banho-maria, como pode ser observado no esquema Figura 29. Contabilizou-se o tempo e visualizou-se o estado da cor da solução. Quando a solução passou de transparente para amarela, retiraram-se os filmes que foram limpos com água desionizada. Na Figura 30 pode-se observar o perfil da temperatura na deposição e a relação entre a espessura de CdS com o diagrama de cores resultantes da interferência CdS/Mo [57].

Durante o banho químico [57] ocorreu a seguinte reacção:



onde se formou o ião $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ que previne a formação de ião $\text{Cd}(\text{OH})_2$ durante a deposição.

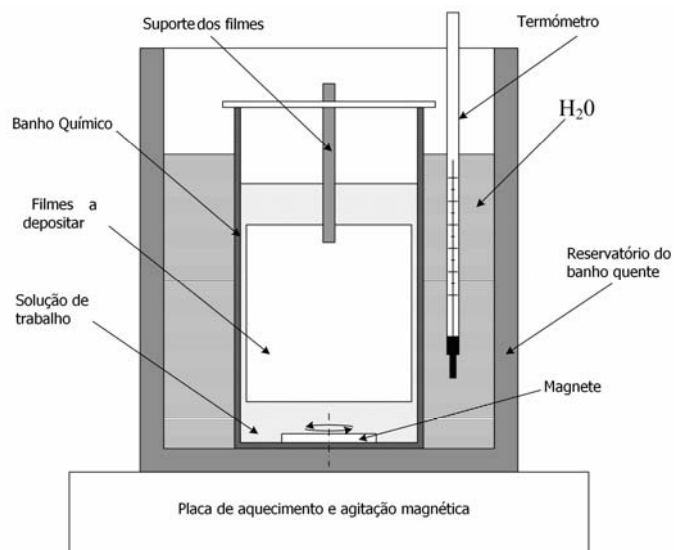


Figura 29: Esquema representativo do banho químico de CdS [57].

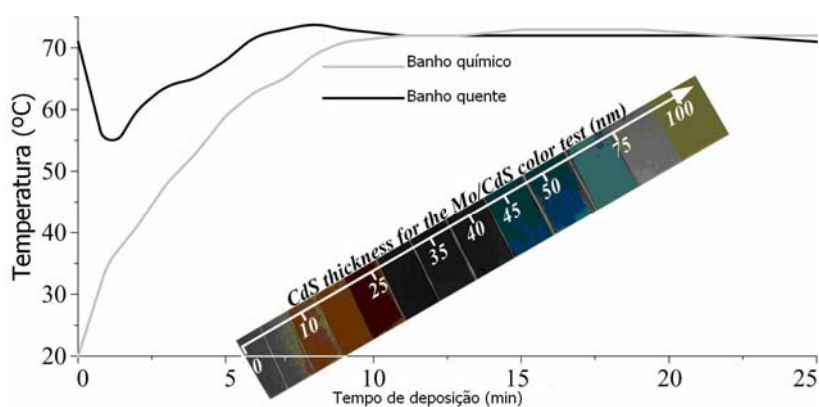


Figura 30: Perfil da temperatura na deposição e a relação entre a espessura de CdS com o diagrama de cores resultantes da interferência CdS/Mo [57].

4.8. Deposição de Óxido de Zinco (i-ZnO)

A deposição de i-ZnO [61] foi realizada por *RF-sputtering* [51] com o objectivo de minimizar possíveis zonas de curto-circuito. A potência de RF foi de 50W, o alvo foi de 2 polegadas e a pressão de trabalho de 3×10^{-3} mbar. O tempo de deposição foi o necessário para se depositar um filme de i-ZnO com 50nm de espessura.

4.9. Deposição de ITO

O ITO funciona como a janela óptica [51] e contacto frontal da célula fotovoltaica [49]. A deposição desta camada foi feita por *DC-sputtering* [51] e o alvo utilizado foi de 3 polegadas (7.62cm), com 99.99% de pureza. A distância alvo/filmes foi de 7cm. A deposição foi realizada com um caudal 12ml/min de Ar e um caudal de 2ml/min de Ar+O₂, com a pressão de 6×10^{-3} mbar e um tempo de 8min. O ITO é a janela da célula, portanto, é conveniente que seja o mais transparente possível e com a melhor condutividade possível. Dada a necessidade de se depositar filmes de ITO com aquelas duas propriedades torna-se necessário fazer um ajuste das condições de deposição desejada.

4.10. Técnicas de Caracterização

As técnicas de caracterização utilizadas foram a Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM/EDS), a difracção de raio-X, a espectroscopia de Raman e medidas I-V. O SEM permitiu visualizar a morfologia dos filmes de CIS e o EDS determinar a composição desses mesmos filmes. A difracção de raio-X permitiu confirmar se a estrutura e orientação do CIS era a pretendida. Os dados provenientes da espectroscopia Raman, juntamente com os anteriores, ajudaram a verificar se o CIS obtido tinha as propriedades estruturais pretendidas. As medidas I-V foram utilizadas para fazer estudos preliminares de células fotovoltaicas.

4.10.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM/EDS)

O microscópio electrónico de varrimento utilizado foi um *Hitachi S4100 scanning electron microscope* equipado com o sistema *Energy Dispersive Spectrometer* (EDS), que pode ser observado na Figura 31. Recorrendo a este microscópio foi

possível obter informações sobre a morfologia da superfície e secção, a composição e a espessura dos filmes.



Figura 31: Imagem do microscópio electrónico de varrimento (SEM-EDS) *Hitachi S4100*.

4.10.2. Difracção de Raio-X

A difracção de raio-X foi descoberta por Max von Laue em 1912. Em 1913, W. L. Bragg descobriu a semelhança da difracção com a reflexão comum e deduziu uma equação simples, tratando a difracção como uma “reflexão” de planos na rede cristalina. A difracção de raio-X é um método não destrutivo, que permite a caracterização do material quanto à estrutura e composição.

Na caracterização é utilizado um comprimento de onda que é comparável à distância interatómica no cristal. Quando o raio-X incide no cristal ocorre difracção que pode ser vista como uma reflexão nos planos atómicos. Os feixes reflectidos interferem segundo a lei de Bragg [65]:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Onde n é um número inteiro e corresponde à ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda do raio-X, d é a distância entre os planos e θ o ângulo incidente.

A difracção de raio-X foi feita na configuração $\theta - 2\theta$. Uma das aplicações desta técnica é o estudo da estrutura atómica dos materiais e das relações entre essa

estrutura e suas propriedades. Através dos métodos cristalográficos é possível determinar as posições relativas de todos os átomos que constituem a molécula (estrutura molecular) e a posição relativa de todas as moléculas na célula unitária do cristal, ou seja, pode-se saber como a estrutura molecular está arranjada no espaço. Além disso, podem ser obtidas outras informações importantes, como por exemplo, ângulos e distâncias dentro da estrutura cristalina, bem como, como as forças de van der Waals entre átomos de diferentes moléculas ou ainda, estudar as ligações de hidrogénio, forças inter e intramoleculares.

Através da difracção de raio-X é possível encontrar a célula unitária pretendida e a sua direcção preferencial. Uma célula unitária é a menor unidade que, quando repetida em três dimensões origina o cristal. O tamanho e forma da célula unitária são descritos pelo tamanho de três arestas (a , b , c) e os ângulos (α , β e γ) entre elas. Os vértices unem pontos no sólido que possuem a mesma vizinhança.

Existem 14 tipos de redes distintas em três dimensões e apenas 5 possibilidades a duas dimensões [65].

Os diversos planos de um cristal são identificados pelos seus Índices de Miller (h , k , l). Segundo esta convenção, num cristal de estrutura cúbica, por exemplo, os planos correspondentes às faces do cubo são os planos (100), (010) e (001), juntamente com os outros três com o número 1 tomado com sinal negativo. Similarmente, os planos que contêm as diagonais das faces são os planos (110), (101) e (011), enquanto o plano (111) corresponde àquele que contém a diagonal do cubo, conforme é mostrado na Figura 32 [62].

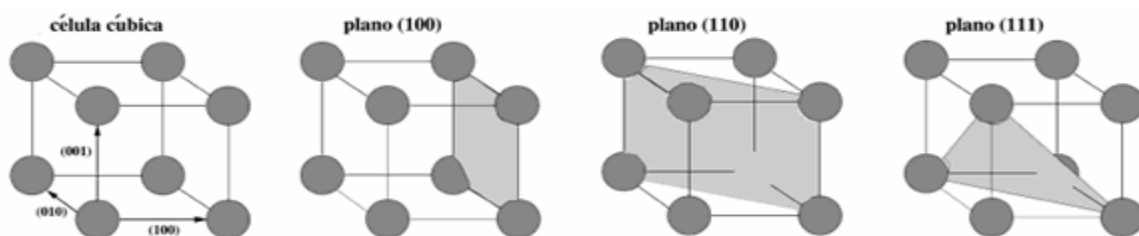


Figura 32: Representação das diferentes direcções numa estrutura cúbica [62].

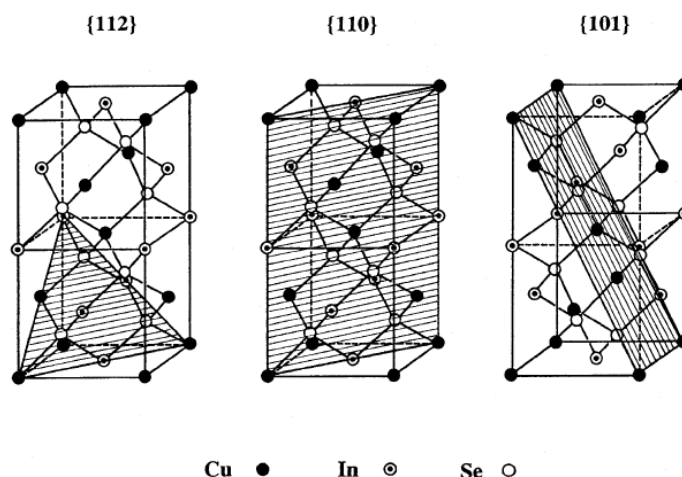


Figura 33: Esquema representativo da célula unitária de calcopirite, CuInSe₂ indicando os planos cristalográficos (112), (110) e (101) [66].

O CIS possui estrutura tetraédrica porque as suas ligações são do tipo sp^3 . Com a difracção de raio-X identificaram-se os planos (112), (204, 220) e (116, 312) característicos da estrutura tetragonal do CIS [47], [68]. Esta estrutura pode ser visualizada na Figura 33.

Na Figura 34 podem observar-se espectros de difracção de raio-X típicos da estrutura de calcopirite de CIS com duas orientações preferenciais distintas. Os picos de (101), (103) e (211), quando observados, indicam a presença da fase α -CuInSe₂ e comprovam uma boa cristalinidade [61].

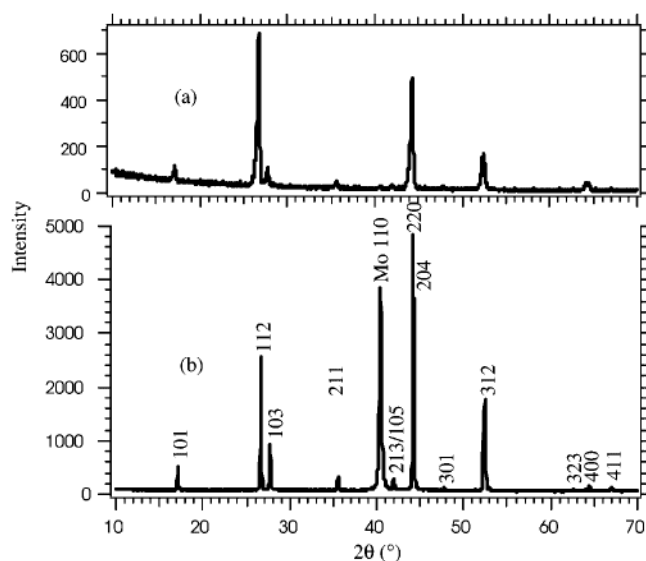


Figura 34: Espectro de difracção de raio-X (a) orientação preferencial (112); (b) orientação preferencial (220/204) [61].

O difractorómetro utilizado foi da marca PHILIPS de modelo X'pert Pro MPD e pode ser observado na Figura 35. Ele permitiu determinar a estrutura cristalina, fases e texturas em filmes.



Figura 35: Fotografia do difractorómetro da marca PHILIPS utilizado.

Os picos de difracção obtidos no filme foram comparados com uma base de dados baseada em pó dos compostos. Através da largura a meia altura dos picos pode obter-se informação sobre o tamanho dos grãos, usando a equação de Scherrer [69],

$$\langle L \rangle_{vol} = \frac{K\lambda}{B_{1/2} \cos \theta_B} . \quad (9)$$

É possível ainda, a partir da análise dos espectros de raio-X, determinar as constantes de rede da célula unitária do CIS, $a= 5.784 \text{ \AA}$ e $c=11.616 \text{ \AA}$ [44],[45], através dos índices de Miller e da equação [69],

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} . \quad (10)$$

4.10.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica utilizada na caracterização de materiais identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre a rede cristalina.

O espectrómetro utilizado é da marca ISA JOBIN YVON-SPEX com microscópio Olympus BX40 incorporado, que pode ser observado na Figura 36. Neste sistema a fonte de excitação é um laser, a potência utilizada foi de 200mW e este foi sintonizado para o comprimento de onda 512nm. Foram feitas 5 leituras com um tempo de aquisição de 60 s.



Figura 36: Fotografia do espectrómetro utilizado.

O espectro Raman típico do CIS apresenta um modo de vibração intenso, A_1 , a 174 cm^{-1} [70], [71] e modos de baixa intensidade 213 e 124 cm^{-1} [71], que são característicos da calcopirite. A intensidade dos picos depende fortemente da morfologia da superfície e da composição dos filmes de CIS. Os filmes de CIS que apresentem um pico na ordem dos 258 cm^{-1} possuem uma fase secundária Cu_{2-x}Se [70]. Na Figura 37 são apresentados espectros típicos do CIS.

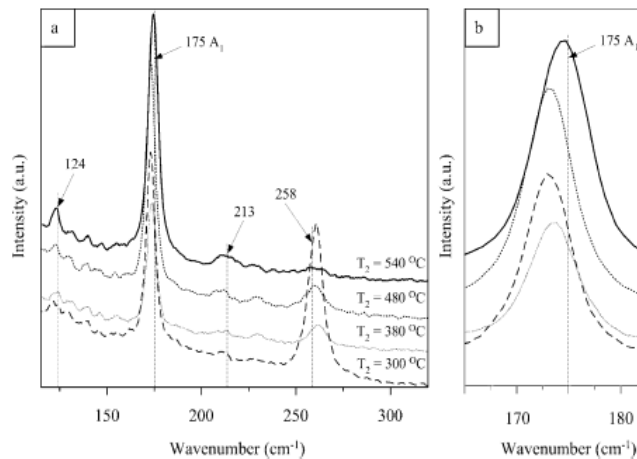


Figura 37: (a) Espectros Raman de filmes de CIS preparados numa atmosfera de Se/N₂ a diferentes temperaturas; (b) Efeito da temperatura nos filmes de CIS no modo de vibração A₁ [70].

4.10.4. Medidas I-V

Depois de otimizada a deposição dos vários materiais necessários à preparação de células fotovoltaicas completas foi possível iniciar o estudo dessas células. Para isso efectuaram-se medidas I-V. Estas medidas foram feitas com as células iluminadas em condições padrão simuladas. As condições são [18], [58]:

- Temperatura, $\theta=25^{\circ}\text{C}$
- Intensidade incidente, $I=1000\text{W/m}^2$
- AM 1.5

Na calibração do simulador solar utilizou-se uma célula de silício calibrada de tal forma que quando iluminada a $I=1000\text{W/m}^2$ [18], [58] produzia uma corrente de curto-circuito de 5.69mA. Para iluminar a célula utilizou-se uma lâmpada de halogéneo e uma fonte de alimentação com controlo de corrente a 3.12A e tensão 6.7V, como pode ser visualizada na Figura 38.

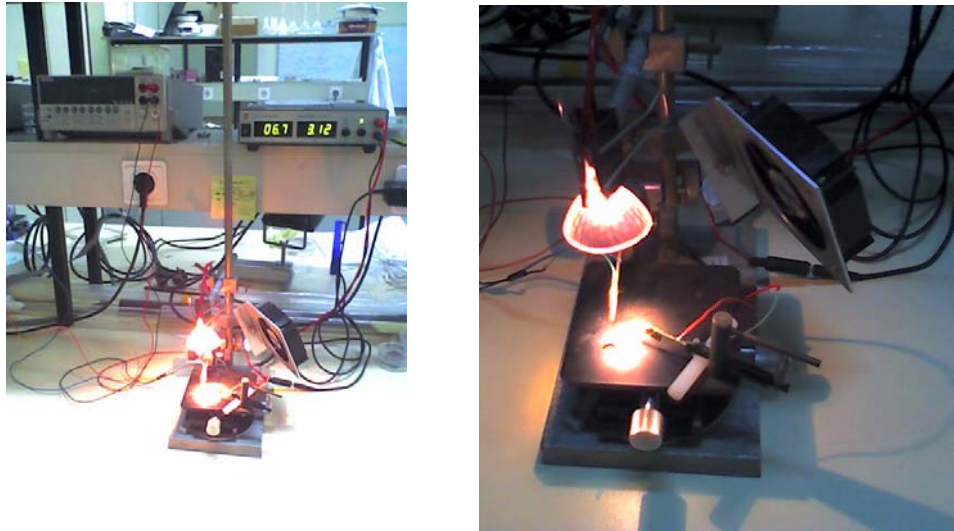


Figura 38: Montagem experimental utilizada para caracterização I-V de células fotovoltaicas.

Com a montagem experimental da Figura 38 e correndo o programa Solar Cell I de controlo e aquisição de dados obtiveram-se os parâmetros característicos da curva I-V.

No programa Solar Cell I (Figura 39) é necessário introduzir os parâmetros de entrada, obtendo-se o gráfico e os parâmetros de saída. Os parâmetros de entrada são: a intensidade de corrente, a tensão, o passo, o tempo de leitura, a área da célula a intensidade e a temperatura. Os parâmetros de saída são: a densidade de corrente de curto-circuito, a tensão de circuito aberto, a potência máxima, a eficiência, o factor de forma e as resistências em série e em paralelo [47].

Neste programa está representado um esquema que permite identificar todas as zonas da célula onde se fazem as medições.

Numa célula fotovoltaica o circuito eléctrico equivalente possui: um díodo, duas fontes de corrente, as resistências em série e em paralelo.

Na Figura 40 está representada: o circuito descrito e as curvas características corrente - tensão no escuro e sob iluminação [37],[38], [58].

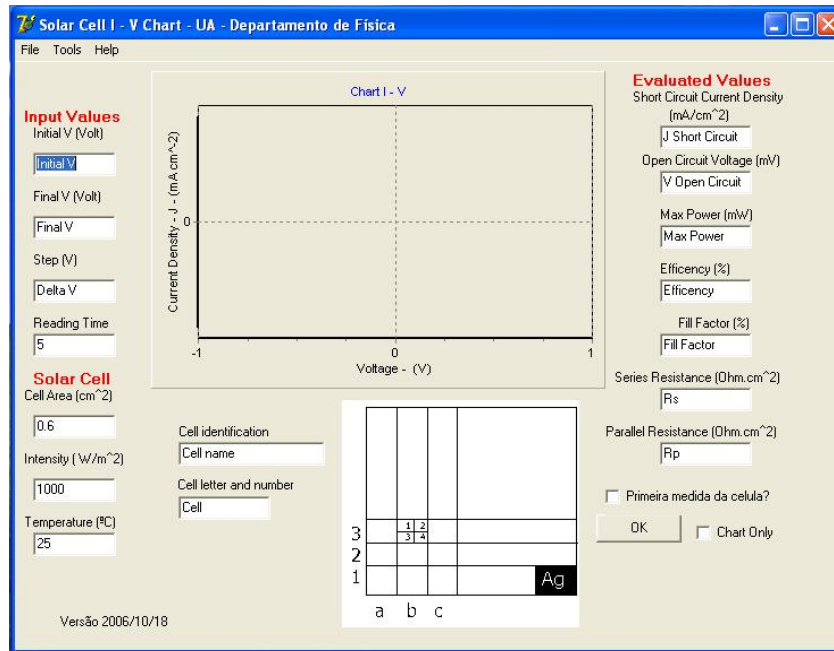


Figura 39: Fotografia do programa Solar Cell I-V Chart.

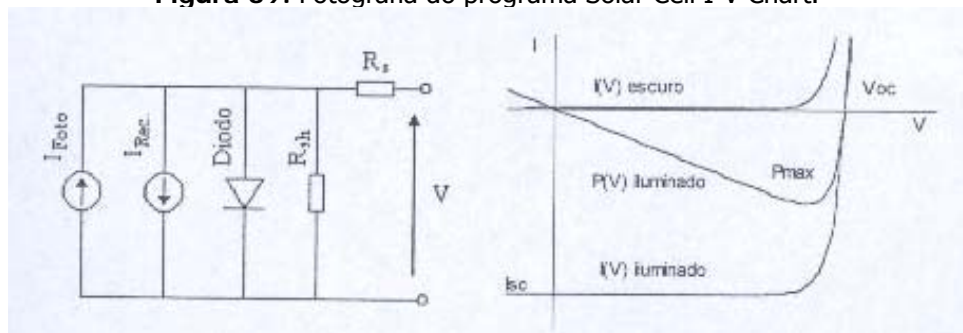


Figura 40: Diagrama do circuito equivalente de uma célula fotovoltaica e das curvas I-V e P-V típicas para uma boa célula fotovoltaica no escuro e sob iluminação [37],[38].

I_{Foto} – Corrente eléctrica gerada pelo fluxo de fotões que incide na célula.

$I_{\text{Rec.}}$ – Corrente de recombinação dos portadores, com sentido contrário à de geração.

Díodo – Representa o comportamento eléctrico da junção p-n ideal.

R_{sh} – Resistência equivalente em paralelo com o díodo.

R_{s} – Resistência equivalente em série.

I_{sc} – Corrente de curto-circuito.

V_{oc} – Tensão em circuito aberto

P_{max} – Ponto de potência máxima, onde o produto da corrente produzida pela tensão tem um valor máximo em valor absoluto.

Capítulo V – Apresentação e Discussão de Resultados

Neste capítulo são apresentados todos os resultados obtidos desde a deposição de cobre e índio, por *DC-sputtering* e sua selenização em atmosfera de selénio e posterior caracterização por SEM, EDS, Raio-X e Raman. Destes é possível obter informação sobre a morfologia de superfície e de secção, composição química e estrutura cristalina dos filmes necessária para a sua optimização.

5.1 Caracterização dos Filmes CIS

Para a caracterização dos filmes CIS foram utilizadas as técnicas já descritas na secção 4.10. Inicialmente, é apresentado/discutido o resultado da calibração da deposição de Cu e In para a formação do semiconductor tipo-p, depois os resultados provenientes da difracção de raio-X, da espectroscopia Raman, e por fim, resultados preliminares de medidas I-V de células completas.

5.1.1 Deposição de Cobre e de Índio

Para se obter a camada de absorção CIS (semiconductor tipo p) é necessário ter uma razão entre Cu:In cerca de 0.9 [37], ou seja, ser ligeiramente deficiente em cobre.

O primeiro passo foi estimar quais as espessuras de Cu e de In para que após a selenização a espessura de CIS fosse da ordem dos 2 μ m. Estes cálculos estão descritos na secção 4.4. De forma a produzirem-se as curvas de calibração da deposição de Cu e In foram efectuadas deposições com durações para o Cu de 2, 4, 8, 12min e para o In de 2, 4, 6, 8min. A partir destas deposições foi medida a espessura de cada filme e, conseqüentemente, determinada a respectiva recta de calibração para o Cu e para o In. Na Figura 41 podem ser observados os dados de tempo de deposição, de espessura e morfologia de secção necessários para obter

a recta de calibração para o Cu. Verificou-se que as deposições de cobre originavam filmes muito homogéneos e foi visível que à medida que o tempo de deposição aumentava a espessura do filme também aumentava.

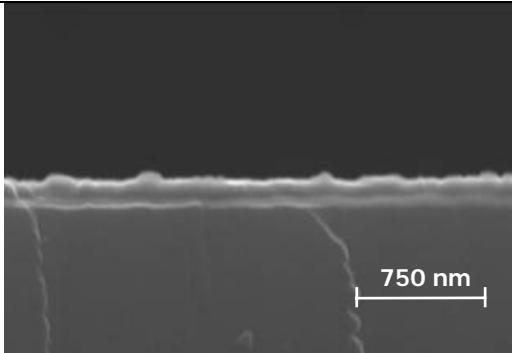
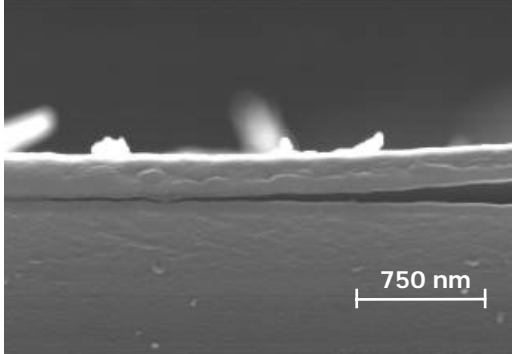
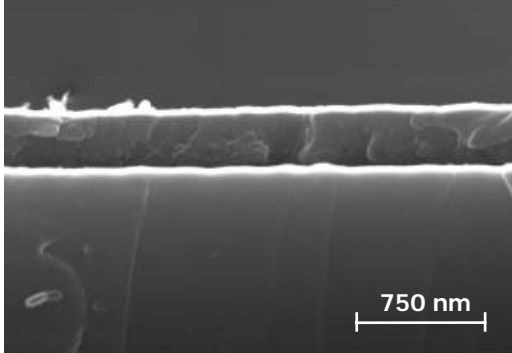
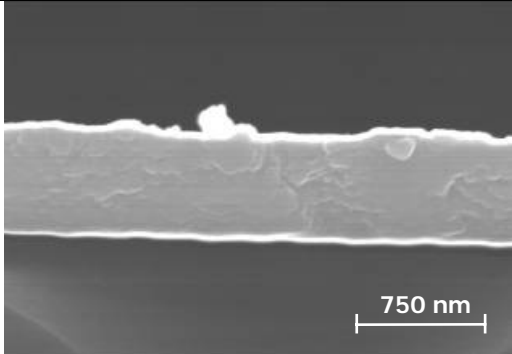
Tempo/min	Espessura/nm	Morfologia de secção
2	159	 Scanning electron micrograph (SEM) showing the cross-section of a copper film deposited for 2 minutes. The film appears as a thin, uniform layer on a substrate. A scale bar in the bottom right corner indicates 750 nm.
4	219	 Scanning electron micrograph (SEM) showing the cross-section of a copper film deposited for 4 minutes. The film is slightly thicker than the 2-minute sample. A scale bar in the bottom right corner indicates 750 nm.
8	313	 Scanning electron micrograph (SEM) showing the cross-section of a copper film deposited for 8 minutes. The film thickness is visibly increased. A scale bar in the bottom right corner indicates 750 nm.
12	575	 Scanning electron micrograph (SEM) showing the cross-section of a copper film deposited for 12 minutes. The film is the thickest among the four samples. A scale bar in the bottom right corner indicates 750 nm.

Figura 41: Dados de tempo de deposição, espessura e morfologia de secção necessários para obter a recta de calibração para o Cobre.

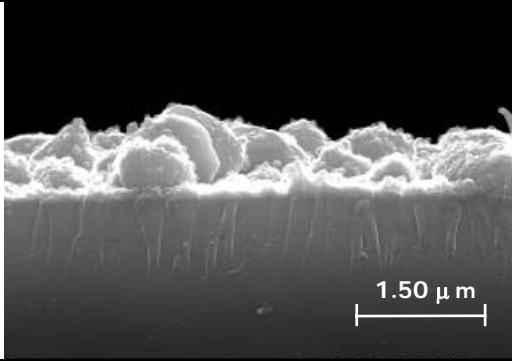
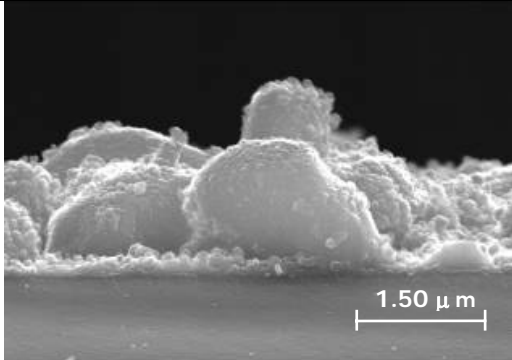
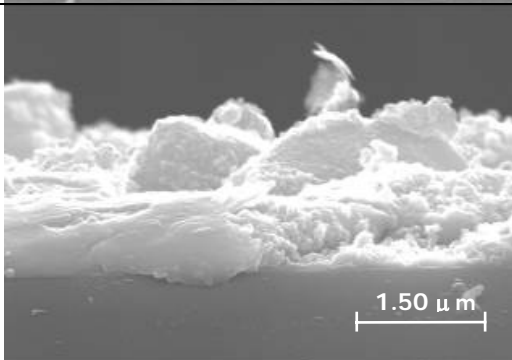
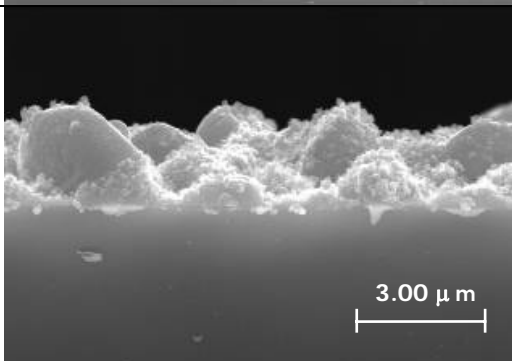
Tempo/min	Espessura/nm	Morfologia de secção
2	687	
4	1240	
6	1617	
8	1942	

Figura 42: Dados de tempo de deposição, espessura e morfologia de secção necessários para obter a recta de calibração para o Índio.

Na Figura 42 podem ser observados os dados de tempo de deposição, espessura e morfologia de secção necessários para obter a recta de calibração do In. Nestas

deposições de In sobre o substrato observou-se um crescimento irregular na vertical do filme tornando a estimativa da espessura difícil.

A Figura 43 mostra a recta de calibração obtida para o Cu. A partir desta recta, para a espessura de $0.244\mu\text{m}$, calculada na secção 4.4, estimou-se o tempo de deposição necessário de 5min27s.

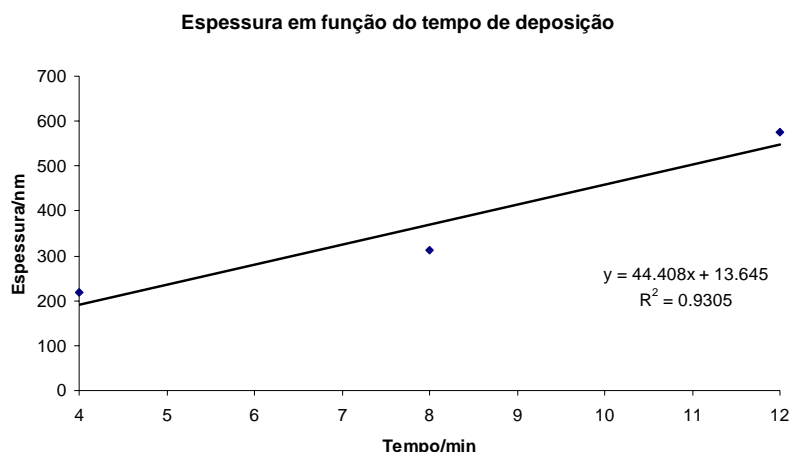


Figura 43: Espessura em função do tempo de deposição para o Cu e respectiva recta de ajuste.

O mesmo estudo foi realizado para o In. Assim, pela curva de calibração da Figura 44, estimou-se o tempo de deposição de In para a espessura do filme de $0.5917\mu\text{m}$, calculada na secção 4.4, de 2min.

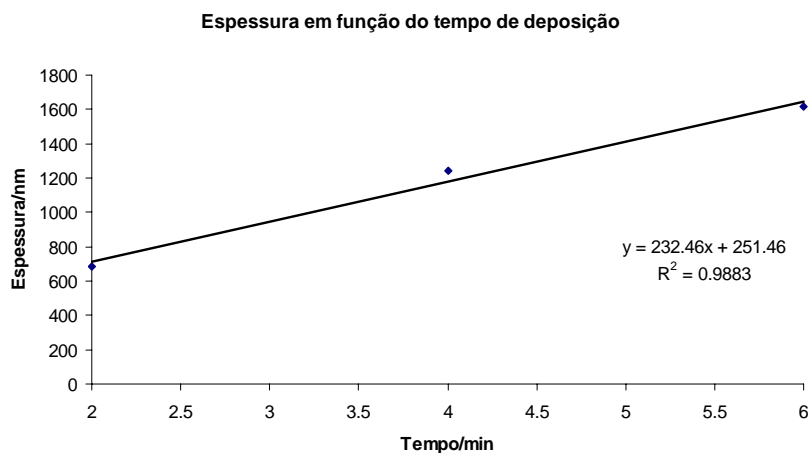


Figura 44: Espessura em função do tempo de deposição para o In e respectiva recta de ajuste.

5.1.2 Composição e Morfologia de CIS

Depois de estimar os tempos de deposição, foram depositados os precursores de Cu e de In, os quais foram de seguida selenizados de modo a preparar a camada absorvente de CIS. Nestes filmes fez-se variar o tempo de selenização. No filme Se:29/09/2005 pico, a selenização foi terminada quando a temperatura da fonte de selénio atingiu os 255°C, no filme Se:29/09/2005 5min a selenização teve uma duração de 5 minutos, nos filmes Se:23/09/2005 30min e Se:03/10/2005 In/Cu 30min o tempo de selenização foi de 30 minutos. Estes últimos dois filmes diferem na ordem de deposição dos precursores: no filme Se:23/09/2005 30min a deposição de cobre é feita primeiro do que a deposição do índio; no filme Se:03/10/2005 In/Cu 30min o índio é depositado primeiro que o cobre.

A Tabela 1 mostra os resultados da análise de composição por EDS e a relação Cu:In dos filmes referidos acima. Podemos concluir que, nos filmes onde a deposição foi Cu/In, a variação do tempo da selenização não interferiu na composição dos filmes, pois a razão Se/(Cu+In) não sofreu grande alteração. Nestes filmes, a elevada razão Cu:In levou a concluir que possuíam outra fase para além da fase CIS, rica em cobre do tipo Cu_{2-x}Se.

Neste estudo verificou-se que a deposição dos precursores tinha de ser Índio sobre Cobre pois, caso contrário, os filmes depois da selenização descascavam, mostrando que a adesão ao substrato não era eficaz. No filme Se:03/10/2005 In/Cu 30 min, verificou-se uma elevada percentagem de silício, comprovando que era pouco espesso.

Filme	Si (%)	Cu (%)	t _{Cu}	In (%)	t _{In}	Se (%)	Cu:In	$\frac{Se}{Cu + In}$
Se:29/09/2005 pico	2.46	44.25	5min27s	12.69	2min	40.60	3.49	0.704
Se:29/09/2005 5min	0	44.21		12.35		43.43	3.58	0.768
Se:23/09/2005 30min	0	47.23		10.96		41.80	4.31	0.718
Se:03/10/2005 In/Cu 30 min	22.24	33.9		8.59		35.26	3.95	0.830

Tabela 1: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para t_{Cu}=5min27s e t_{In}=2min.

Na Figura 45 observa-se a morfologia da superfície e de secção dos filmes da Tabela 1. Ao analisar a morfologia da superfície concluiu-se que os grãos tinham faces planas, indicando a presença de Cu. Um outro aspecto observado foi a estrutura muito aberta dos filmes. Na morfologia de secção, observou-se um crescimento na vertical de forma granular, talvez devido ao crescimento irregular e ao aspecto pouco compacto do índio. O filme Se:03/10/2005 In/Cu30 min, foi analisado com uma resolução mais elevada do que os outros filmes, comprovando os resultados da análise de EDS.

A razão Se/(Cu+In) dos filmes deveria ter um valor próximo de 1, o que não se verificou, sendo este de 0.730. Por outro lado, a razão Cu:In [37] também não era a pretendida, apresentou um valor médio de 3.57. Por estes motivos foi necessário fazer um ajuste no tempo de deposição do In para,

$$t'_{In} = \frac{3.57}{0.9} \times 2 = 7 \text{ min } 56 \text{ s}.$$

O tempo estimado para o ajuste foi de 7min56s, por isso, foram testados os tempos para o In de t_{In}=7min e t_{In}=7min55s. Neste momento, era importante verificar qual dos dois seria o mais adequado.

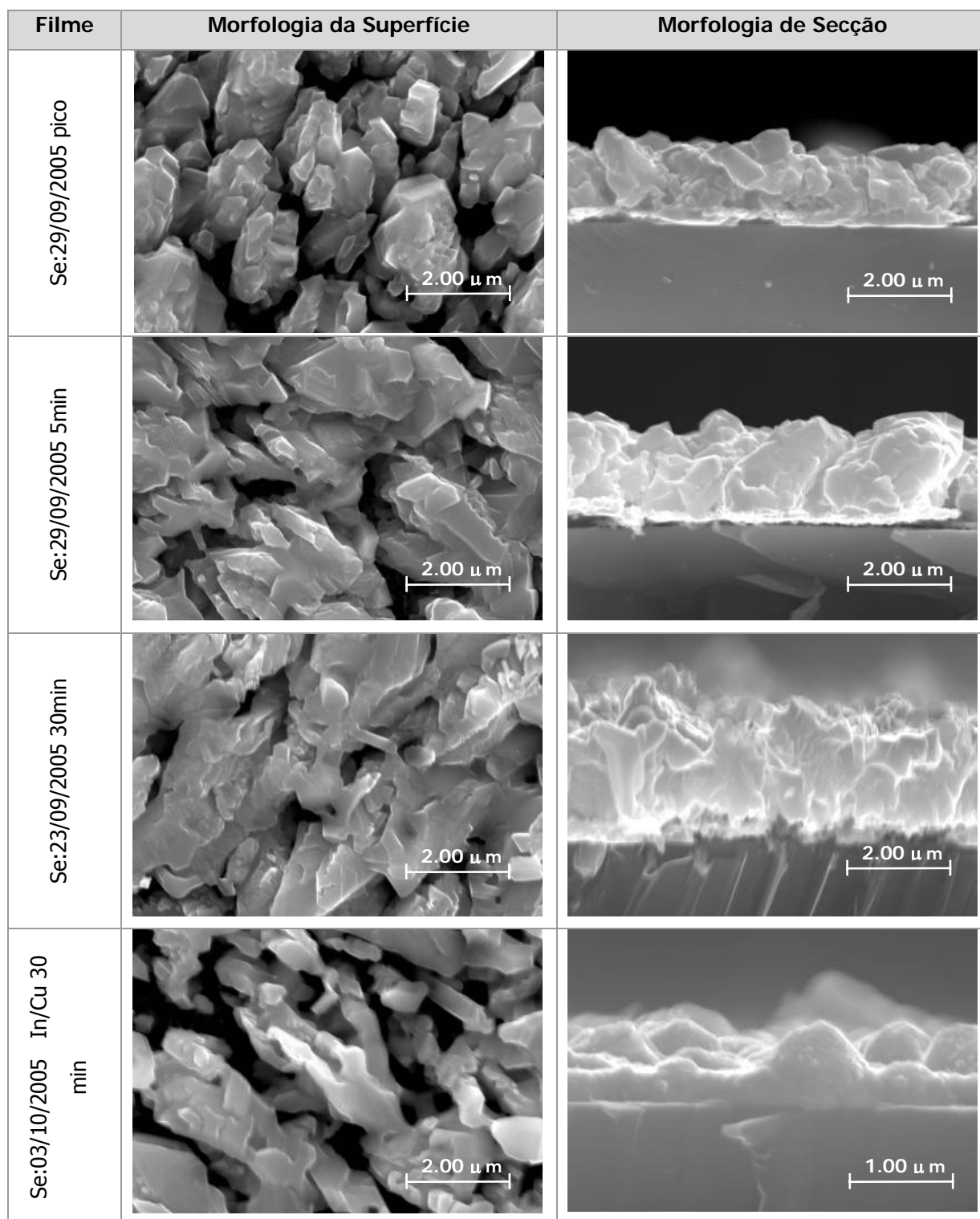


Figura 45: Resultados do estudo da morfologia da superfície e de secção dos filmes para $t_{\text{Cu}}=5\text{min}27\text{s}$ e $t_{\text{In}}=2\text{min}$.

Foram então depositados novos precursores e estes foram selenizados com um tempo de selenização de 30min. Os resultados da análise da composição são apresentados na Tabela 2.

Filme	Mo (%)	Si (%)	Cu (%)	t_{Cu}	In (%)	t_{In}	Se (%)	Cu:In	$\frac{Se}{Cu + In}$
Se:24/10/2005	2.17	0.09	29.59	5min27s	21.73	7min55s	46.42	1.36	0.904
Se:26/10/2005	0.44	0	36.09		18.47	7min	45.01	2.12	0.825

Tabela 2: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para t_{Cu} =5min27s, t_{In} =7min55s e t_{In} =7min.

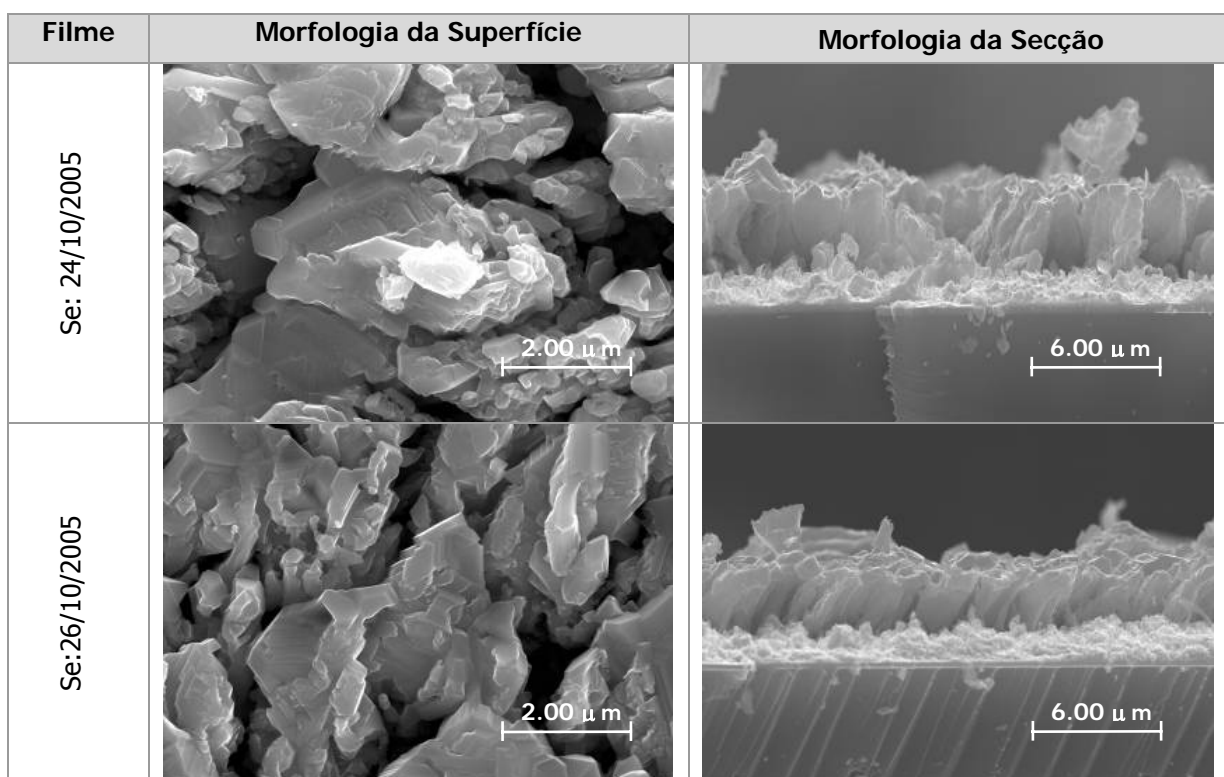


Figura 46: Resultados do estudo da morfologia da superfície e de secção dos filmes para t_{Cu} =5min27s, t_{In} =7min55s e t_{In} =7min.

Como esperado estes resultados permitiram corrigir significativamente a composição, mas ainda assim a razão Cu:In [37] era maior do que 0.9 (Tabela 2). Relativamente à morfologia da superfície não houve grande alteração, como se pode observar na Figura 46. Portanto, foi novamente alterado o tempo de índio para os valores t_{In} =8min25s e t_{In} =8min55s e realizados novos testes.

Filme	Mo (%)	Si (%)	Cu (%)	t_{Cu}	In (%)	t_{In}	Se (%)	Cu:In	$\frac{Se}{Cu + In}$
Se:16/11/2005	5.31	2.51	27.56	5min27s	21.32	8min55s	43.31	1.29	0.886
Se:17/11/2005	2.47	3.05	32.73		21.39	8min25s	40.36	1.53	0.746

Tabela 3: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para t_{Cu} =5min27s, t_{In} =8min25s e t_{In} =8min55s.

Da análise dos resultados da Tabela 3, concluiu-se que a razão Cu:In obtida ainda apresentava valores acima de 0.9, talvez devido ao controlo ter sido feito em potência e não em corrente. Nestes filmes, a razão Se/(Cu+In) tinha o valor médio de 0.816, sendo inferior a um. Os filmes apresentavam valores de molibdénio e silício, o que nos levou a concluir que continuavam pouco espessos. A baixa espessura foi comprovada na análise da morfologia da secção apresentada na Figura 47. O crescimento irregular dos filmes manteve-se.

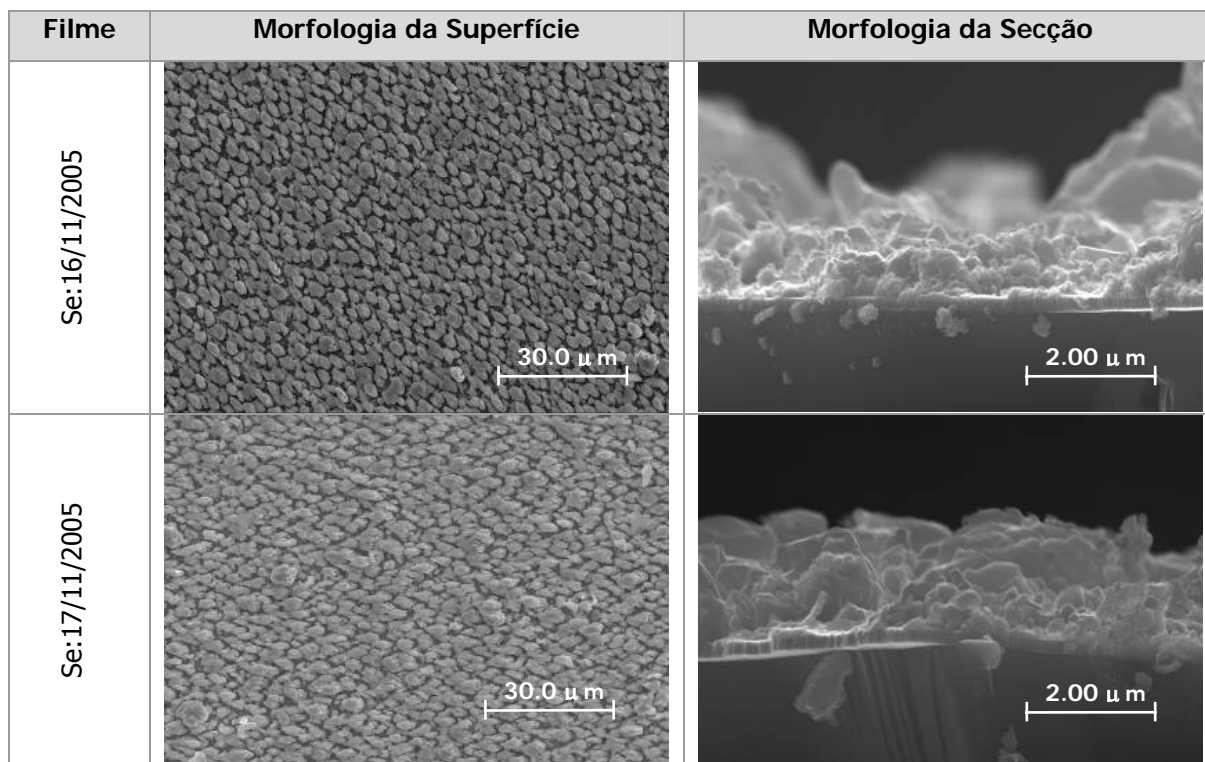


Figura 47: Resultados do estudo da morfologia da superfície e de secção dos filmes para t_{Cu} =5min27s, t_{In} =8min25s e t_{In} =8min55s.

Nesta fase, foi decidido aumentar a espessura dos filmes. Para tal duplicaram-se os tempos de deposição de Cu e In não alterando a relação entre eles. Foi necessário verificar se a razão Cu:In se mantinha nos valores obtidos

anteriormente. Deste modo, os tempos de deposição passaram a ser $t_{Cu}=10\text{min}54\text{s}$ e $t_{In}=19\text{min}10\text{s}$.

Filme	Mo (%)	Cu (%)	t_{Cu}	In (%)	t_{In}	Se (%)	Cu:In	$\frac{Se}{Cu + In}$
Se:04/01/2006	24.23	26.81	10min 54s	16.15	19min 10s	32.82	1.66	0.764
Grão na célula de selénio Se:04/01/2006	0.00	35.17		19.28	19min 10s	45.55	1.82	0.837
Se:05/01/2006	0.08	25.44		25.29	18min 50s	49.19	1.01	0.970
Se:18/01/2006	9.64	21.85		24.89	18min 50s	43.61	0.88	0.933
Se:19/01/2006 Novo procedimento para a selenização	12.76	31.28		27.47	19min 10s	28.49	1.14	0.485

Tabela 4: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para $t_{Cu}=10\text{min}54\text{s}$, $t_{In}=19\text{min}10\text{s}$ e $t_{In}=18\text{min}50\text{s}$.

Pela análise da Tabela 4, verificou-se que a razão Cu:In atingida estava próxima dos valores do teste anterior. Os filmes continuavam ricos em cobre, podendo conter fases do tipo Cu_{2-x}Se. Pelos resultados, os filmes estavam mais espessos, visto não indicarem na sua composição silício. O filme Se:04/01/2006 apresentava algumas pintas alaranjadas o que levou à suspeição de serem grãos ricos em Cu. Neste filme foi efectuado um estudo a um dos grãos, para verificar se tinha excesso de Cu. Os resultados apresentados na Tabela 4, confirmou que o grão possuía de facto maior percentagem de cobre do que o restante filme. O valor médio da razão Se/(Cu+In) 0.876 ainda era inferior a 1.

A Tabela 4 mostra ainda um teste de um novo procedimento para a selenização, já referido na secção 4.5. Este teste indicou que a razão Cu:In era idêntica à dos testes anteriores, mas a percentagem elevada de molibdénio indicava, que o filme obtido era pouco espesso.

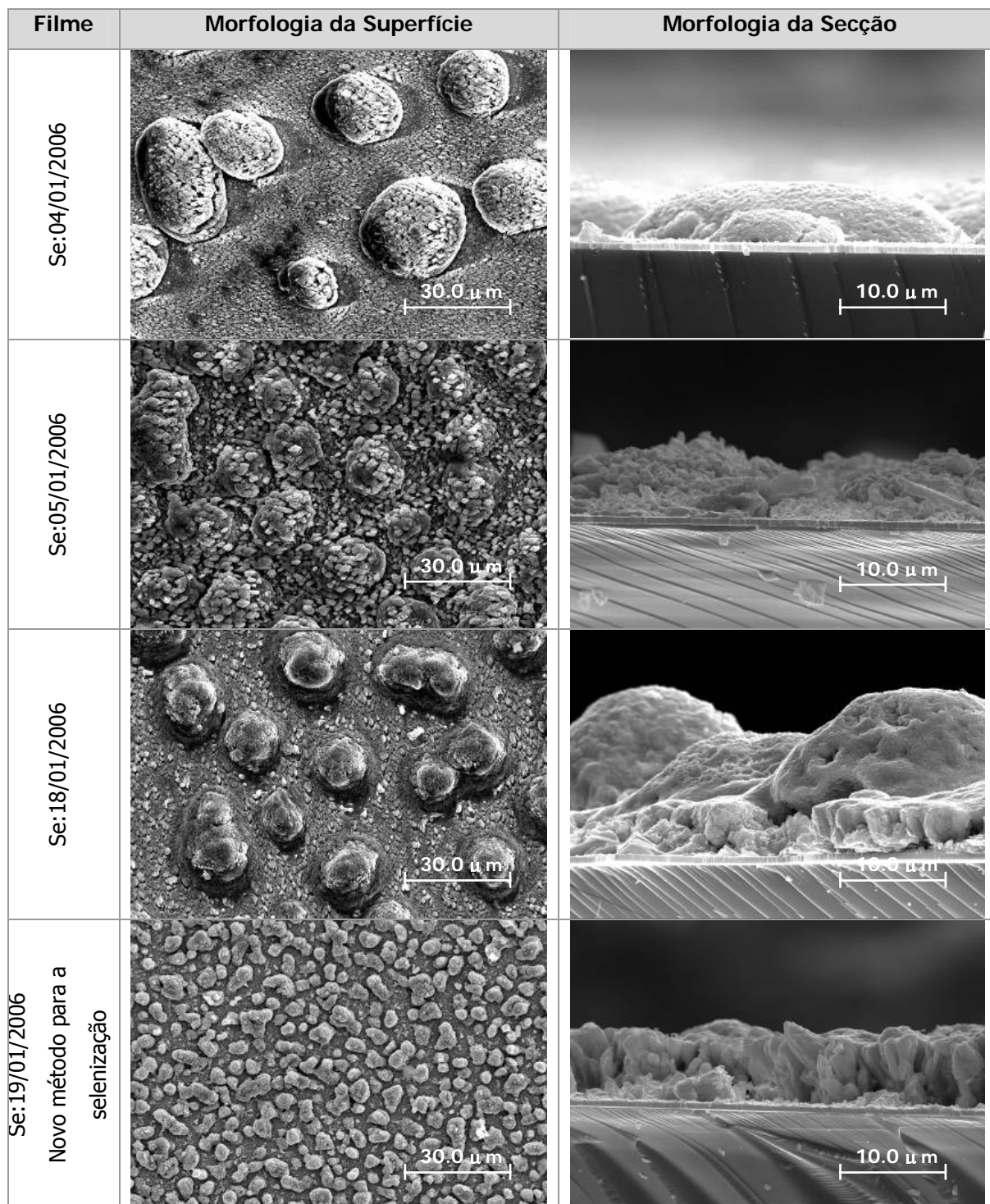


Figura 48: Resultados do estudo da morfologia da superfície e de secção dos filmes para $t_{Cu}=10min54s$, $t_{In}=19min10s$ e $t_{In}=18min50s$.

Pela observação das imagens da Figura 48, foi possível retirar conclusões sobre a morfologia da superfície e de secção para estes filmes. Nos três primeiros filmes observou-se a presença de grãos de CIS de grandes dimensões. O filme

Se:18/01/2006, apresentava algumas marcas idênticas às deixadas pelo escorrimento de um líquido numa superfície arenosa e pintas alaranjadas. No filme Se:04/01/2006 verificaram-se umas formações arredondadas, nas quais existiam grãos de faces planas. Este teste veio confirmar o teste de EDS no filme.

Face aos resultados dos filmes anteriores decidiu-se adoptar o tempo de deposição do índio de 18min50s porque a razão Cu:In estava próxima da desejada [37].

As razões Cu:In obtidas nestes novos testes, foram semelhantes às dos testes anteriores. Como se pode verificar na Tabela 5, a percentagem de molibdénio é baixa o que comprova que os filmes são espessos.

Filme	Mo (%)	Cu (%)	t_{Cu}	In (%)	t_{In}	Se (%)	Cu:In	$\frac{Se}{Cu + In}$
Se:22/03/2006	0.74	27.70	10min54s	25.33	18min50s	46.24	1.09	0.872
Se:24/03/2006	2.17	34.74		19.44		43.65	1.78	0.810
Se:29/03/2006	0.09	27.55		25.97		46.38	1.06	0.867
Se:31/03/2006	1.20	29.54		24.26		45.00	1.22	0.836

Tabela 5: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para t_{Cu} =10min54s e t_{In} =18min50s.

Os resultados da Figura 49 vieram confirmar as elações retiradas dos resultados de EDS, nos quais os filmes são mais espessos que os anteriores. A morfologia de secção dos filmes continuava a mostrar uma irregularidade, possivelmente determinada pelo crescimento não uniforme do índio.

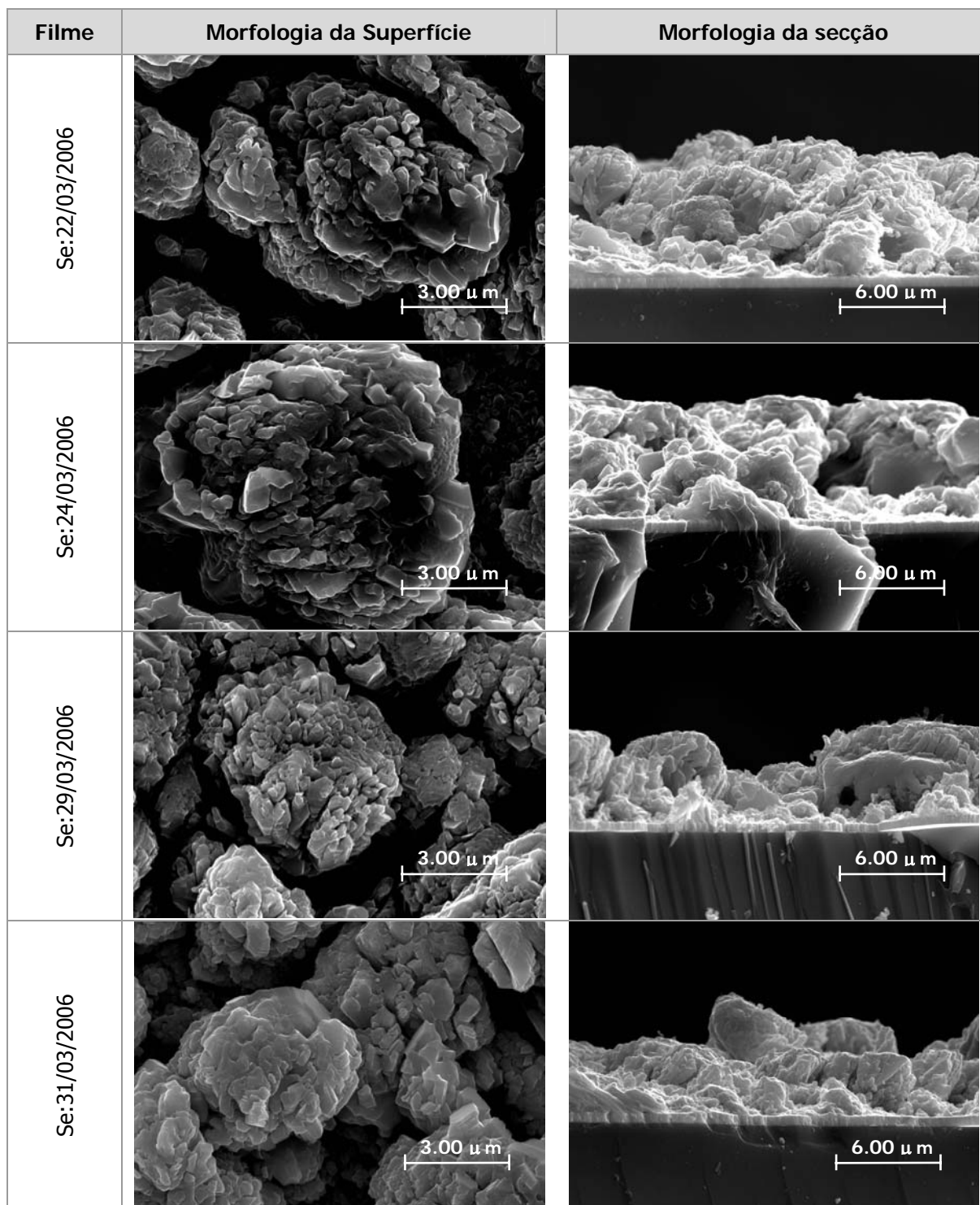


Figura 49: Resultados do estudo da morfologia da superfície e de secção dos filmes para $t_{\text{Cu}}=10\text{min}54\text{s}$ e $t_{\text{In}}=18\text{min}50\text{s}$.

Devido à dispersão na composição dos filmes de CIS decidiu-se introduzir um tratamento com KCN com a duração de 2 minutos [63]. Com este tratamento

pretendeu-se reduzir a razão Cu:In [37], ou seja, eliminar as fases do tipo Cu_{2-x}Se, que se encontravam preferencialmente à superfície do filme.

A Tabela 6 mostra os resultados de EDS de dois filmes com o tempo de deposição de Cu de 10min54s, o tempo de In de 18min50s e uma selenização com a duração de 30 minutos. Nestes filmes foi efectuado um tratamento de KCN que está descrito na secção 4.6 [63]. A Tabela 7 mostra os filmes da Tabela 6 com o tratamento de KCN.

Filme	Mo (%)	Cu (%)	t _{Cu}	In (%)	t _{In}	Se (%)	Cu:In	$\frac{Se}{Cu + In}$
Se:05/04/2006	0	42.18	10min54s	12.25	18min50s	45.57	3.44	0.837
Se:12/04/2006	0	38.00		15.98		46.02	2.38	0.853

Tabela 6: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para t_{Cu}=10min54s e t_{In}=18min50s sem tratamento de KCN.

Filme	Mo (%)	Cu (%)	t _{Cu}	In (%)	t _{In}	Se (%)	Cu:In	$\frac{Se}{Cu + In}$
Se:05/04/2006	15.00	30.71	10min54s	35.26	18min50s	19.03	0.87	0.288
Se:12/04/2006	5.72	22.81		32.42		39.06	0.70	0.707

Tabela 7: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para t_{Cu}=10min54s e t_{In}=18min50s com tratamento de KCN.

Pelos resultados de EDS da Tabela 6 e da Tabela 7, permitem verificar que o valor médio da razão Cu:In [37] obtido sem tratamento de KCN foi de 2.91 e, com tratamento de KCN [63], foi de 0.79. Este tratamento foi eficaz pois diminuiu a razão, mas este valor foi inferior ao pretendido, portanto, o tempo de tratamento de KCN teve de ser diminuído. A observação de Mo nos resultados de EDS após o tratamento com KCN, revelam que houve uma redução na espessura dos filmes de CIS, como esperado [63].

Na Figura 50 e Figura 51 observa-se a morfologia de superfície dos filmes Se:05/04/2006 e Se:12/04/2006 antes e após o tratamento com KCN. Ao efectuar este tratamento, verificou-se que a morfologia dos filmes passou a ser mais homogénea e os grãos com faces planas correspondentes a fases cúbicas desapareceram da superfície.

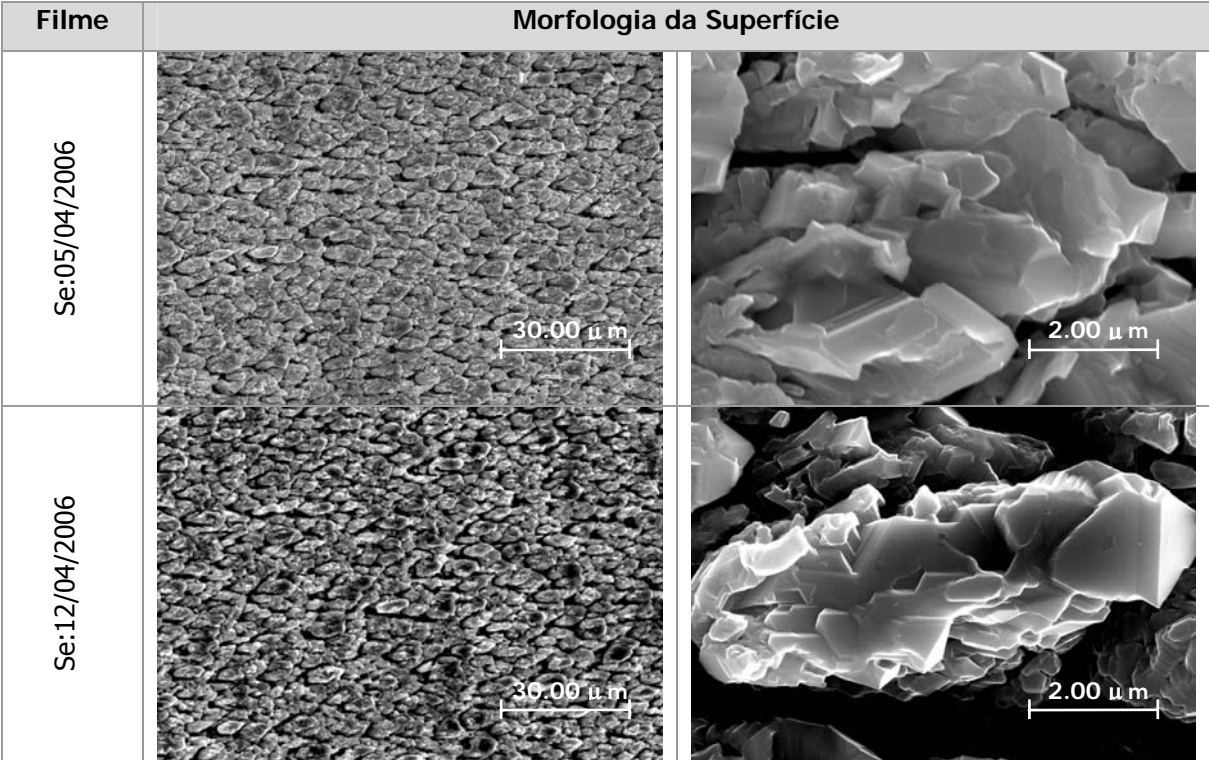


Figura 50: Resultados do estudo da morfologia da superfície dos filmes para $t_{Cu}=10min54s$ e $t_{In}=18min50s$, sem tratamento de KCN.

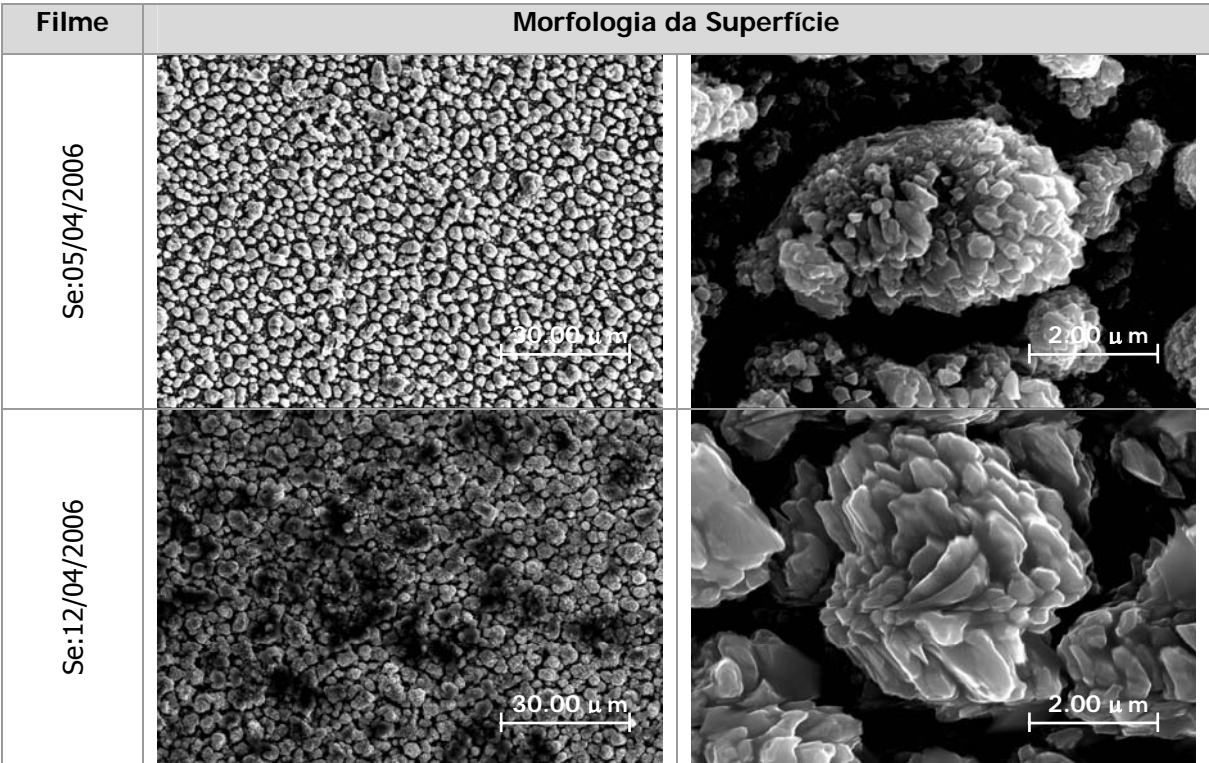


Figura 51: Resultados do estudo da morfologia da superfície dos filmes para $t_{Cu}=10min54s$ e $t_{In}=18min50s$, com tratamento de KCN.

Um novo estudo foi efectuado para otimizar o tempo de tratamento de KCN. O novo tempo utilizado foi de 1 minuto e 15 segundos. Nesta fase, foi introduzida a deposição de múltiplas camadas. A deposição das multicamadas de Cu/In foi realizada segundo várias sequências, nomeadamente, Cu-In, Cu-In-Cu-In, Cu-In-Cu-In-Cu-In e Cu-In-Cu-In-Cu-In-Cu-In. O tempo total de deposição de cobre foi igual a 10min24s e para o índio foi 18min50s. A Tabela 8 mostra os resultados de estudo de EDS dos filmes depositados em múltiplas camadas sem o tratamento de KCN [63] e a Tabela 9 mostra esses resultados com o tratamento.

Filme	Nº Camadas de Cu e In	Cu (%)	t _{Cu}	In (%)	t _{In}	Se (%)	Cu:In	$\frac{Se}{Cu + In}$
Se:14/06/2006	1	25.60	10min54s	21.24	18min50s	53.16	1.21	1.135
Se:15/06/2006	2	25.44		23.97		50.59	1.06	1.024
Se:23/06/2006	3	33.47		17.49		49.04	1.91	0.962
Se:30/06/2006	4	29.43		20.75		49.82	1.42	0.993

Tabela 8: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para t_{Cu}=10min54s e t_{In}=18min50s sem tratamento de KCN.

Filme	Cu (%)	t _{Cu}	In (%)	t _{In}	Nº Camadas de Cu e In	Se (%)	Cu:In	$\frac{Se}{Cu + In}$
Se:14/06/2006	22.33	10min54s	24.31	18min50s	1	53.36	0.92	1.144
Se:15/06/2006	25.35		23.70		2	50.95	1.07	1.039
Se:23/06/2006	24.45		25.82		3	49.73	0.95	0.989
Se:30/06/2006	25.07		23.88		4	51.05	1.05	1.043

Tabela 9: Resultados do estudo de EDS dos filmes e a relação Cu:In para t_{Cu}=10'54" e t_{In}=18'50" com tratamento de KCN.

Os filmes sem tratamento apresentaram, como esperado, cobre em excesso, sendo a razão Cu:In>1, portanto, apresentaram na sua estrutura a calcopirite e outras fases do tipo Cu_{2-x}Se. Após o tratamento com KCN [63] de 1 minuto e 15 segundos, as fases Cu_{2-x}Se foram removidas. A razão obtida teve um valor médio de 0.998, que era muito próximo do ambicionado [37].

Ao nível da morfologia de superfície, a desmultiplicação das camadas originou filmes menos compactos, como se pode ver na Figura 52 e Figura 53. Os seus grãos deixaram de ter um aspecto rico em cobre com faces hexagonais.

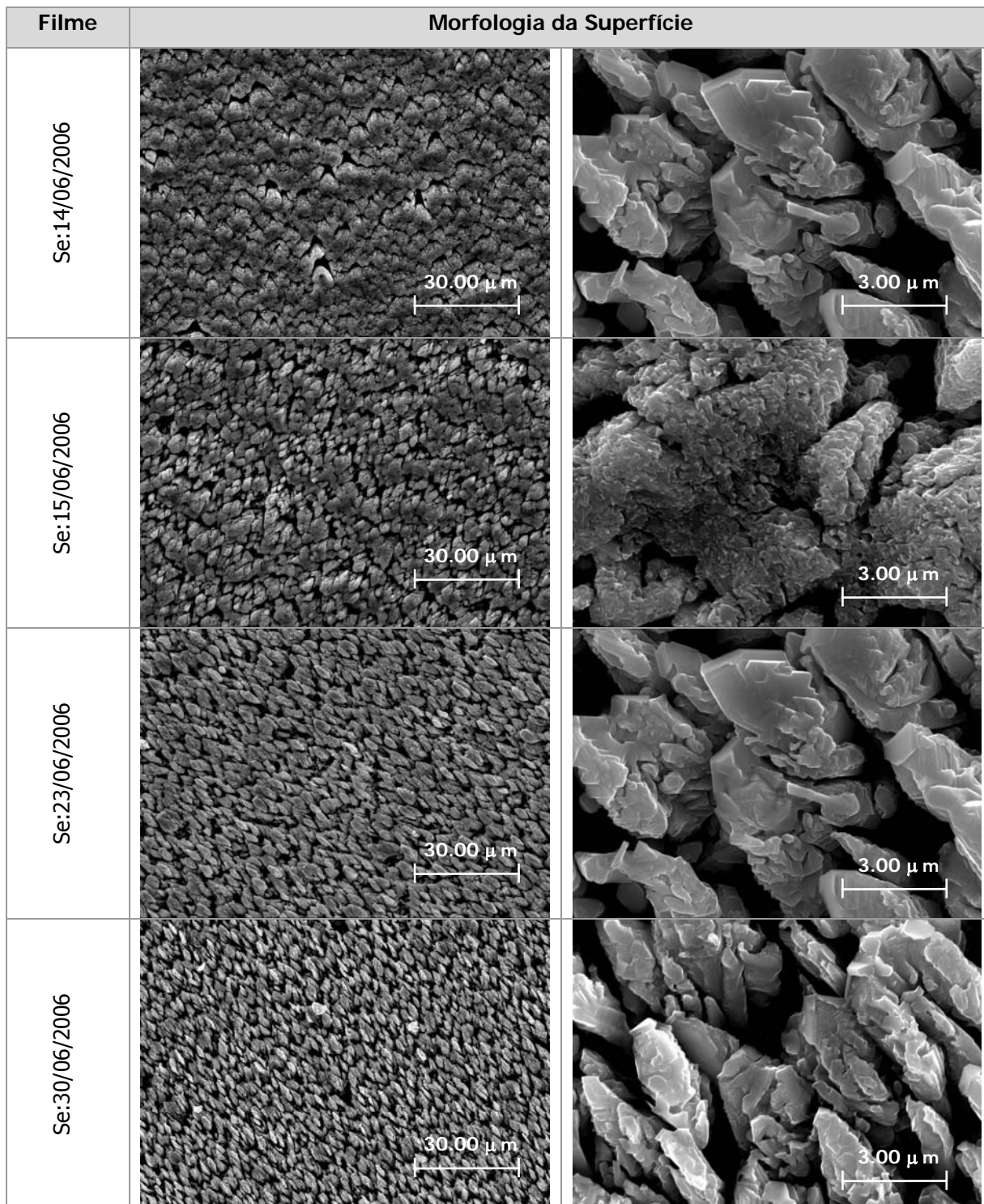


Figura 52: Resultados do estudo da morfologia da superfície dos filmes para $t_{Cu}=10min54s$ e $t_{In}=18min50s$, sem tratamento de KCN.

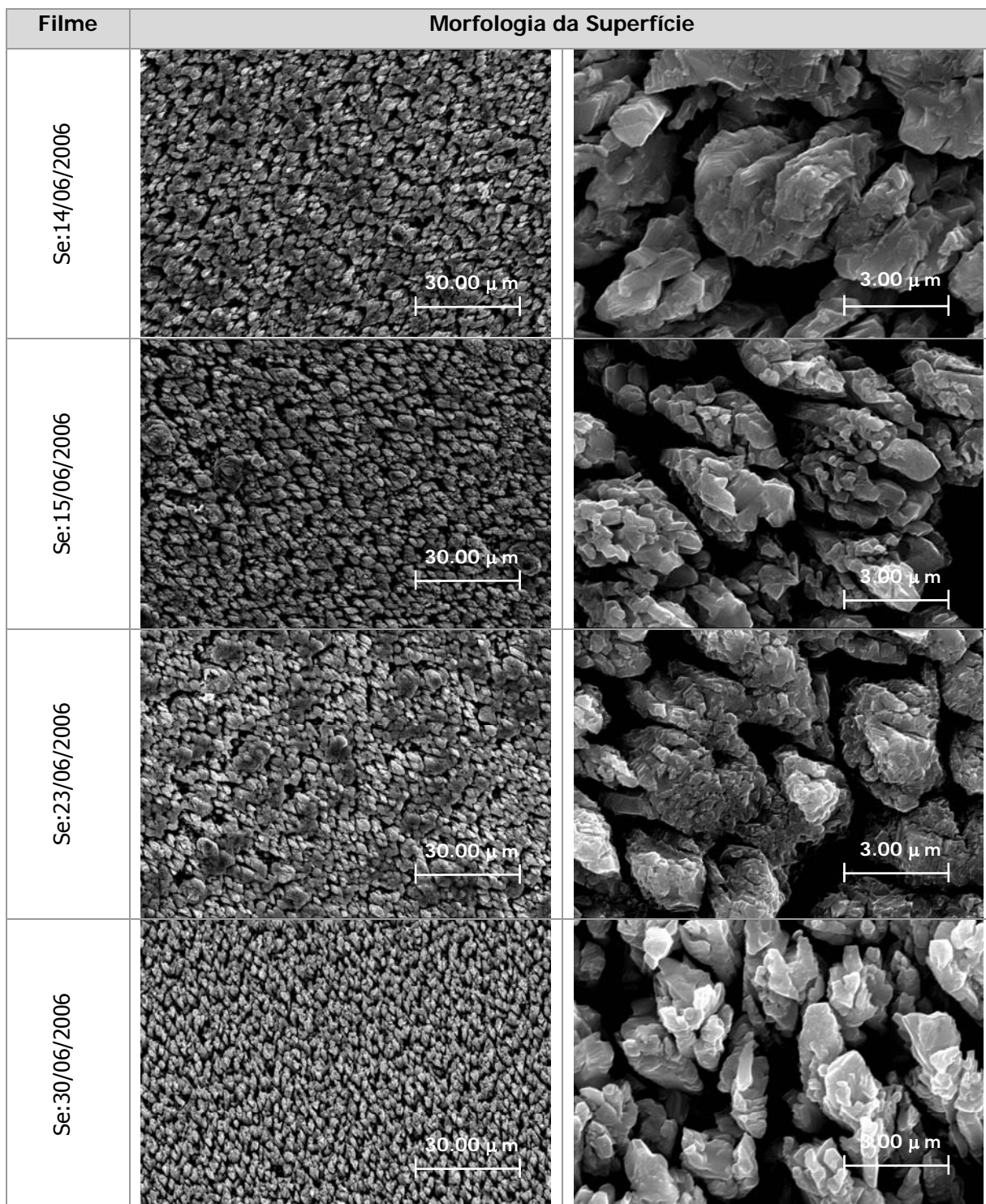


Figura 53: Resultados do estudo da morfologia da superfície dos filmes para $t_{Cu}=10min54s$ e $t_{In}=18min50s$, com tratamento de KCN.

O filme Se:15/06/2006 sofre uma alteração na morfologia da superfície antes e após o tratamento de KCN [63]. Observa-se que um aglomerado de grãos é removido com a introdução do tratamento. A alteração da morfologia da superfície

deste filme está coerente com a alteração da sua composição nos resultados de EDS.

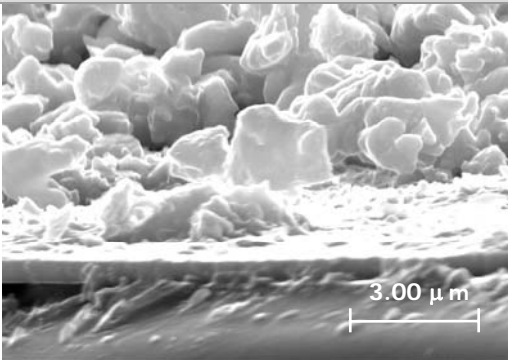
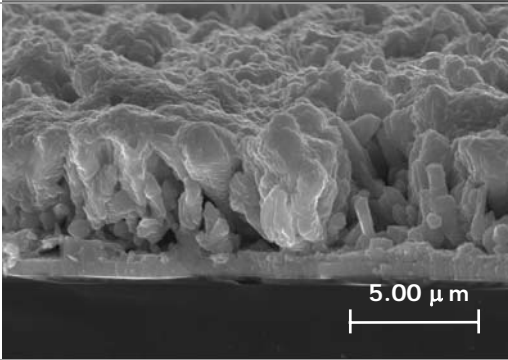
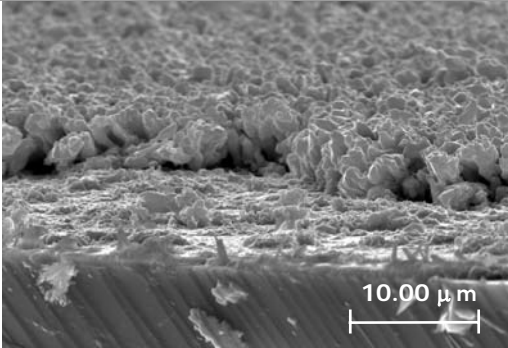
Filme	Morfologia da Secção
Se:14/06/2006	
Se:23/06/2006	
Se:30/06/2006	

Figura 54: Resultados do estudo da morfologia da secção dos filmes para $t_{\text{Cu}}=10\text{min}54\text{s}$ e $t_{\text{In}}=18\text{min}50\text{s}$, com tratamento de KCN.

A Figura 54 mostra os resultados da morfologia da secção dos filmes Se:14/06/2006, Se:23/06/2006 e Se:30/06/2006 com tratamento de KCN. O primeiro filme tinha um aspecto irregular, apresentando muito espaço vazio entre os grãos. O segundo filme já tinha um aspecto mais compacto. O filme Se:30/06/2006 ao ser partido descascou ligeiramente, mas apresentava uma secção muito parecida com o filme Se:23/06/2006. Nas imagens da tabela não

parecem semelhantes porque a resolução não é a mesma. Não se verificou uma melhoria significativa na morfologia dos filmes.

5.1.3 Análise Estrutural

5.1.3.1 Difracção de Raio-X

A difracção de raio-X permitiu verificar se os filmes possuíam a estrutura cristalina, a composição e a orientação pretendida. Todos os espectros mostram um pico dominante correspondente a CuInSe₂ com estrutura de calcopirite como fase dominante e orientação preferencial (112). Para além deste são encontrados dois picos de menor intensidade também representativos da calcopirite, (204/220) e (116/312). Nos espectros, observam-se os picos (101), (103) e (211), de baixa intensidade, que indicam a presença da fase α -CuInSe₂ e comprovam a sua cristalinidade [61].

A primeira análise efectuada no raio-X é relativa aos filmes da Tabela 1 da secção 5.1.2 que relaciona filmes com tempos de selenização diferentes. Como se pode observar na Figura 55, todos os filmes foram selenizados pois há o aparecimento da estrutura da calcopirite. O pico mais intenso é o de orientação (112), seguido pelos picos de menores intensidades (204/220) e (116/312) [47], [68]. Os filmes eram bastante cristalinos devido ao aparecimento dos picos (101), (103) e (211) [61]. O aparecimento da fase Cu₂Se confirma os resultados do SEM na Tabela 1, os quais mostram que os filmes eram ricos em cobre. Os filmes têm uma orientação preferencial de crescimento (112) porque este pico é bastante mais intenso do que o pico do pó na base de dados do raio-X.

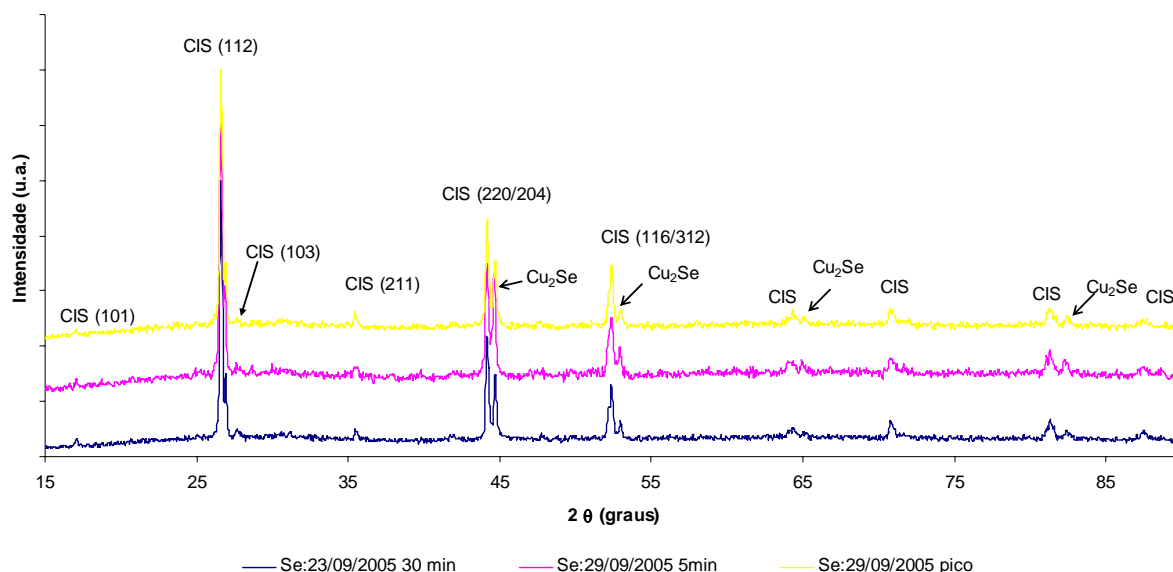


Figura 55: Espectro de difracção de raio-X dos filmes CIS Se:23/09/2005 30min, Se:29/09/2005 5min, Se:29/09/2005 pico.

Na Figura 56 é possível comparar os resultados da difracção de raio-X dos filmes Se:23/09/2005 30min e Se:03/10/2005 In/Cu 30min. Estes filmes diferem na ordem da deposição de cobre e de índio. No primeiro caso, depositou-se cobre e depois índio, no segundo caso, a ordem da deposição inverteu-se. Os filmes são ambos ricos em cobre, mas os picos característicos da calcopirite são mais intensos no filme Se:23/09/2005 30min. Portanto, a composição de CIS com a orientação pretendida é mais visível no filme Se:23/09/2005 30min. Devido a esta observação e à má adesão do CIS obtido a partir da selenização de In/Cu, a deposição de cobre sobre índio foi colocada de parte.

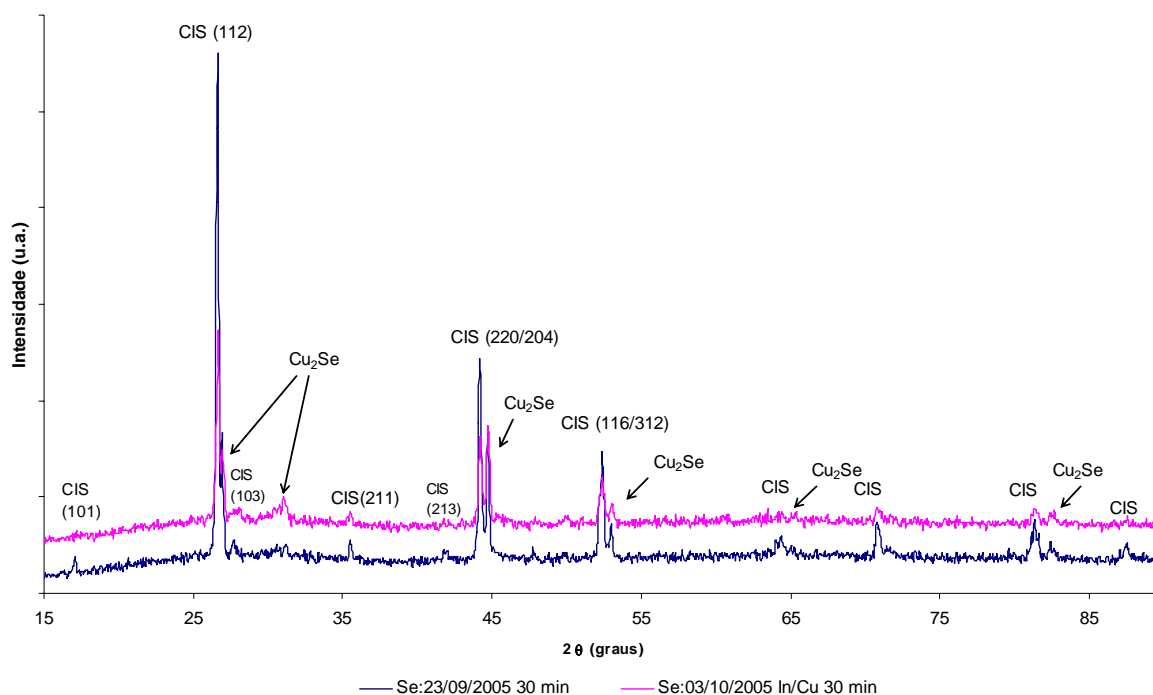


Figura 56: Espectro de difração de raio-X dos filmes CIS Se 30 min e CIS Se In/Cu 30 min.

De seguida, é apresentado o estudo de raio-X referente aos filmes da Tabela 4. Pela análise da Figura 57, todos os filmes apresentam as fases características da calcopirite e o pico mais intenso corresponde à orientação (112) a $2\theta=26.6^\circ$ [47], [68]. A fase α -CIS está bem identificada pela presença dos picos de baixa intensidade (101), (103) e (211) [61]. Observa-se a presença do Molibdénio a $2\theta=40^\circ$ [47], [61], [68], vários picos mostrando a fase In₂Se₃ e um pico indicando a existência de Cobre. Este pico indica que os filmes possuíam grãos de cobre, como foi verificado no estudo da morfologia da superfície. O filme Se:18/01/2006 tem o pico (112) mais intenso do que os filmes Se:05/01/2006, Se:04/01/2006 e Se:19/01/2006. O pico deste filme é bastante mais intenso do que o pó da base de dados de raio-X, indicando que possui mais CIS segundo esta orientação. Nos resultados de EDS é o que apresenta a menor razão Cu:In de 0.88 contudo, quando se tentou depositar sobre este CdS este descascou, mostrando que não havia uma boa adesão ao Mo.

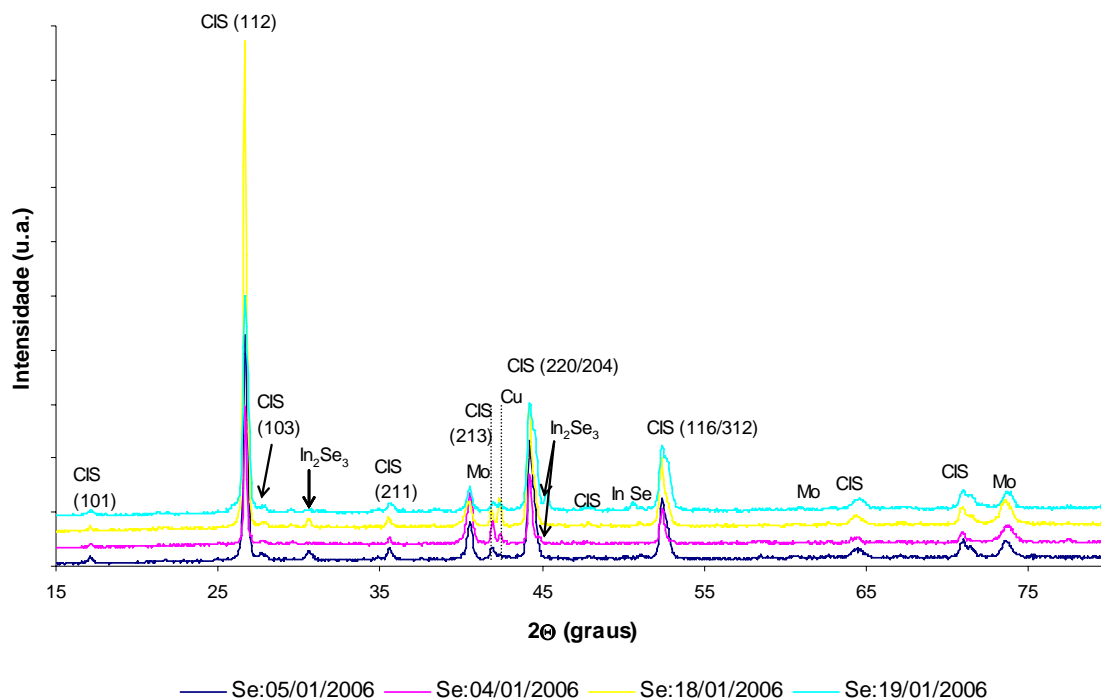


Figura 57: Espectro de difracção de raio-X dos filmes de CIS Se: 05/01/2006, Se:04/01/2006, Se:18/01/2006, Se:19/01/2006.

A Figura 58 mostra o estudo de difracção de raio-X dos filmes da Tabela 8. Nesta figura verifica-se que os filmes possuem estrutura de calcopirite [47], [68]. Todos os filmes são bastante cristalinos como prova a presença dos picos de baixa intensidade (103) e (211) [61].

A Figura 59 mostra o espectro de raio-X dos filmes da Tabela 9. Novamente são visualizados os picos característicos da calcopirite. Como o ajuste na razão Cu:In pelo tratamento com KCN [63] foi pequeno (ver Tabela 8 e Tabela 9) a comparação dos resultados de difracção e raio-X apresentados na Figura 58 e na Figura 59 não revela alterações significativas.

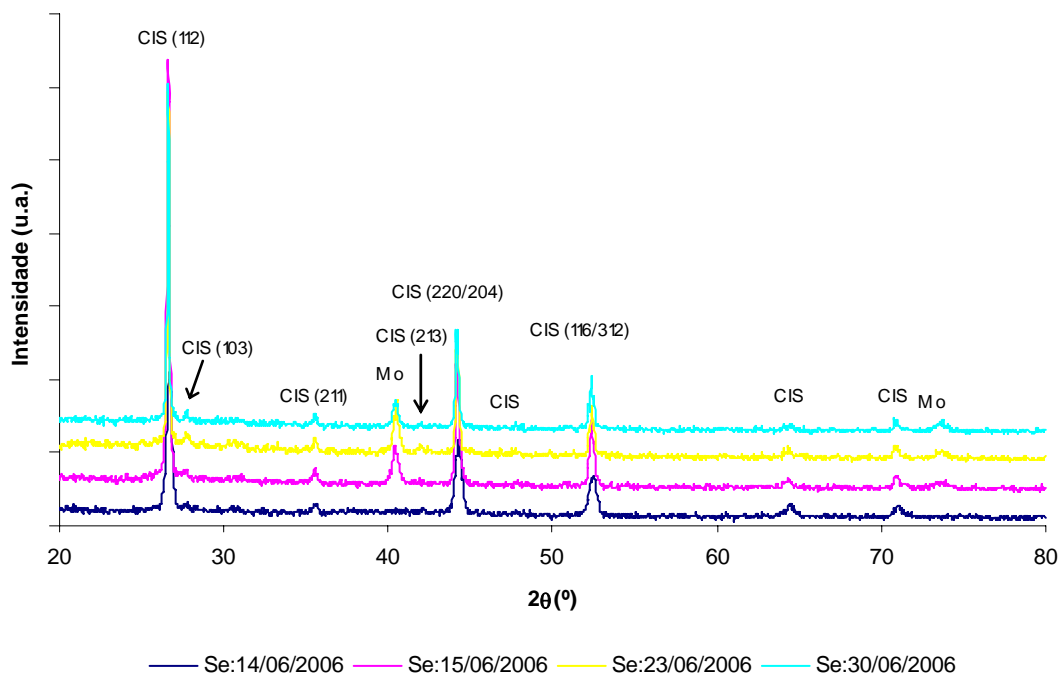


Figura 58: Espectro de difracção de raio-X de quatro filmes depositados em multicamadas, com os tempos de deposição totais $t_{\text{Cu}}=10\text{min}54\text{s}$ e $t_{\text{In}}=18\text{min}50\text{s}$, sem tratamento de KCN.

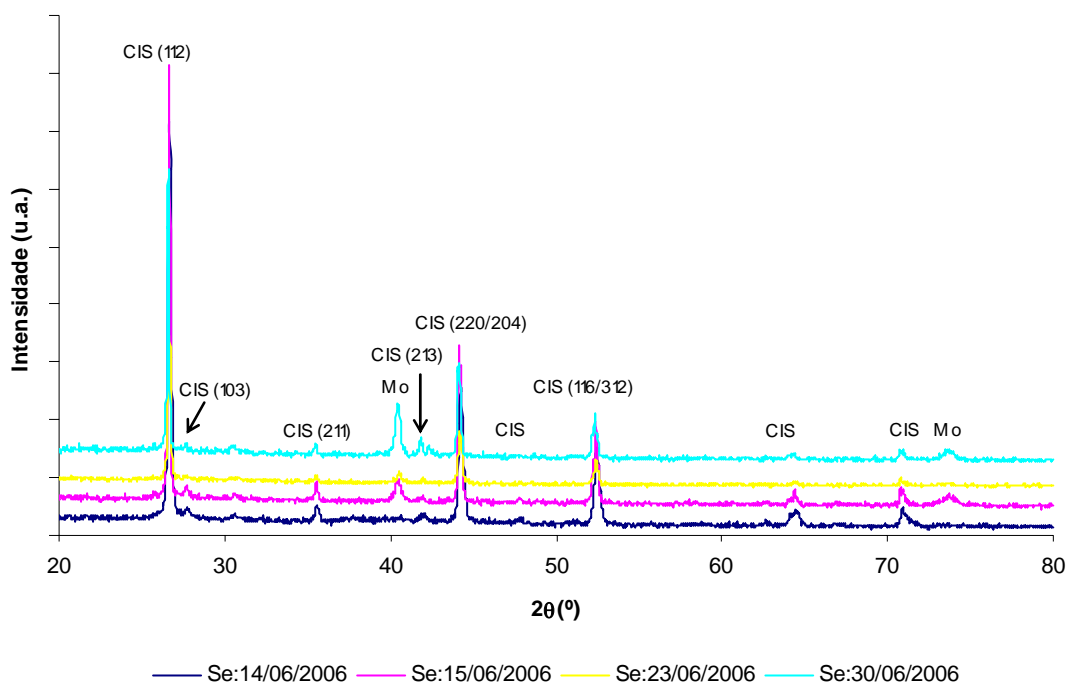


Figura 59: Espectro de difracção de raio-X de quatro filmes depositados em multicamadas, com os tempos de deposição totais $t_{\text{Cu}}=10\text{min}54\text{s}$ e $t_{\text{In}}=18\text{min}50\text{s}$, com tratamento de KCN.

A Tabela 10 mostra os resultados das constantes de rede da célula unitária e o tamanho de grão dos filmes obtidos a partir da análise dos dados de difracção de raio-X. Como já foi referido na secção 4.10.2, o tamanho de grão foi calculado através da equação de Scherrer [69] e as constantes de rede da célula unitária do CIS a partir dos índices de Miller [69] e da posição angular dos respectivos picos. Na tabela observam-se os valores médios das constantes de rede da célula unitária de CIS, sendo estes $a=5.790\text{Å}$ e $c=11.567\text{Å}$. Estes resultados estão muito próximos dos valores encontrados na literatura ($a=5.784\text{Å}$ e $c=11.616\text{Å}$ [44],[45]), mostrando que a estrutura de calcopirite pretendida está presente nos filmes. O tamanho dos grãos nos filmes varia entre o $0.224\mu\text{m}$ e o $0.618\mu\text{m}$ e o valor médio é de $0.430\mu\text{m}$. Estes valores estão de acordo os que se inferem da análise SEM da morfologia de superfície dos filmes.

	Filmes	c (Å)	a (Å)	B _{1/2} (°)	L (μm)
s/ KCN	Se:23/09/2005 30min	11.583	5.792	0.169	0.481
	Se:29/09/2005 5min	11.648	5.760	0.212	0.385
	Se:29/09/2005 pico	11.583	5.792	0.186	0.438
	Se:03/10/2005 In/Cu 30min	11.598	5.773	0.205	0.398
	Se:05/01/2006	11.598	5.773	0.259	0.316
	Se:04/01/2006	11.633	5.780	0.188	0.434
	Se:18/01/2006	11.534	5.805	0.208	0.392
	Se:19/01/2006	11.548	5.785	0.351	0.232
	Se:14/06/2006	11.547	5.776	0.364	0.224
	Se:15/06/2006	11.604	5.787	0.182	0.447
	Se:23/06/2006	11.486	5.817	0.146	0.558
	Se:30/06/2006	11.525	5.807	0.145	0.564
c/ KCN	Se:14/06/2006	11.536	5.791	0.205	0.398
	Se:15/06/2006	11.604	5.787	0.150	0.546
	Se:23/06/2006	11.536	5.791	0.182	0.449
	Se:30/06/2006	11.514	5.823	0.132	0.618
	Valor Médio	11.567	5.790	0.205	0.430

Tabela 10 Resultados das constantes de rede da célula unitária de CIS e o tamanho dos grãos nos filmes obtidos a partir da análise dos dados da difracção de raio-X.

5.1.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para complementar a informação obtida a partir da difracção de raio-x, confirmando a estrutura tetragonal da calcopirite. Foram realizados dois estudos, um onde se comparam filmes com diferentes tempos de deposição de índio e outro onde se compara um conjunto de filmes antes e após o tratamento de KCN [63].

Na Figura 60 é possível comparar os espectros Raman de vários filmes, com tempos de deposição de índio diferentes. A Tabela 4 mostra os resultados do estudo de EDS destes filmes e os respectivos tempos de deposição. Todos os filmes apresentam um pico correspondente a um modo de vibração mais intenso a 174 cm^{-1} e modos de baixa intensidade, 213 cm^{-1} , característicos da calcopirite [70], [71]. Os modos de vibração observados desde 220 cm^{-1} até 230 cm^{-1} são apenas um único modo [70], [71].

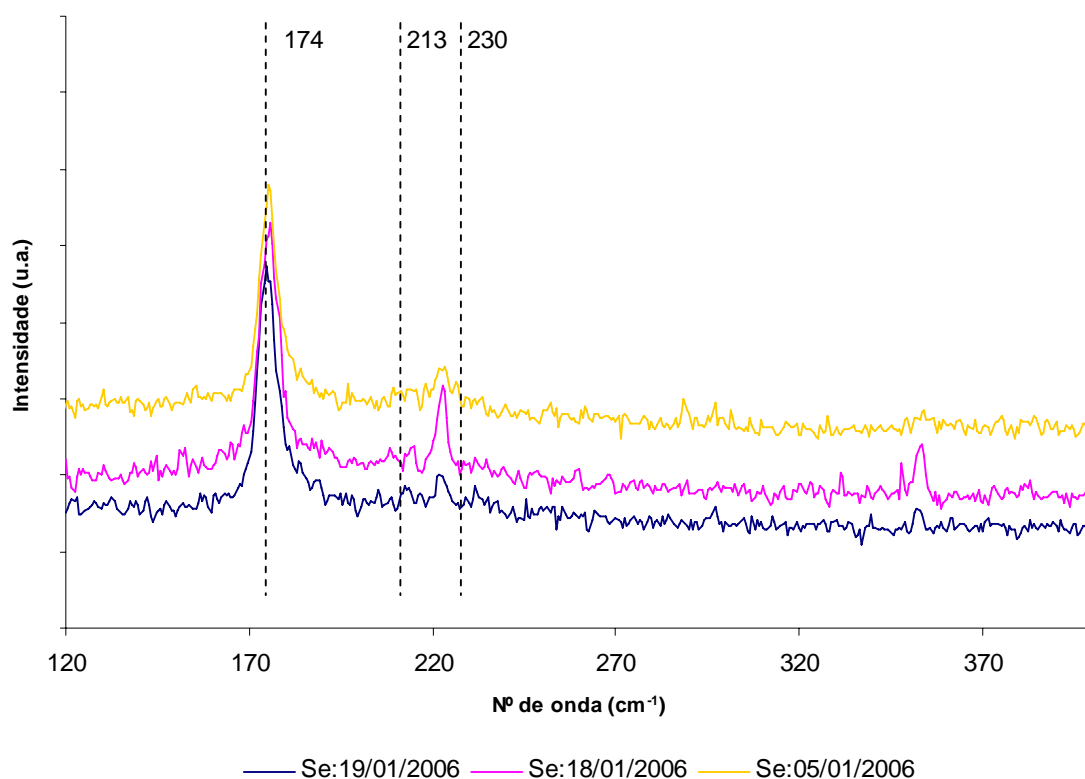


Figura 60: Espectro Raman relativo aos filmes de CIS Se: 05/01/2006, Se:18/01/2006 e Se:19/01/2006.

Os espectros Raman da Figura 61 foram obtidos para os filmes cujos resultados do estudo de EDS são apresentados na Tabela 8. Estes filmes, como já foi referido anteriormente, foram depositados em multicamadas. Tal como esperado, foram encontrados os modos de vibração característicos da calcopirite a 174 cm⁻¹ e, de menor intensidade, a 213 cm⁻¹ [70], [71]. Como os filmes eram ricos em cobre era esperado um modo de vibração na ordem dos 258 cm⁻¹ [70], [71]. Este modo visivelmente intenso aparece ligeiramente desviado devido à existência da fase Cu_{2-x}Se, que pode não ter uma relação de um para um entre Cu e Se. Nos resultados da Tabela 8, os filmes Se:23/06/2006 e Se:30/06/2006 possuem uma razão Cu:In elevada. Este facto é confirmado pela observação da Figura 61, na qual se observa um pico intenso a 258 cm⁻¹ [70], [71].

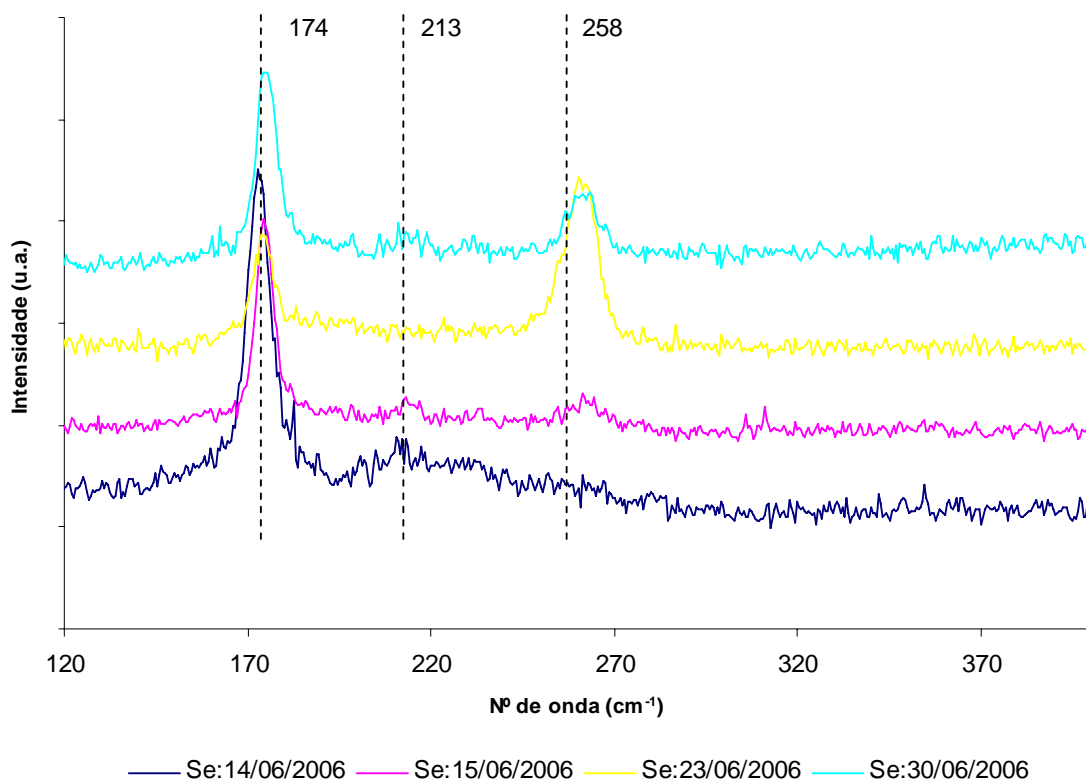


Figura 61: Espectro Raman relativo aos filmes de CIS Se:14/06/2006, Se:15/06/2006, Se:23/06/2006 e Se:30/06/2006 sem tratamento de KCN.

Aos filmes foi aplicado um tratamento de KCN [63]. A sua composição foi re-analisada e os resultados podem ser visualizados na Tabela 9. O objectivo deste tratamento era remover fases de tipo Cu_{2-x}Se [70], [71]. Então, os picos observados na Figura 61 a 258 cm⁻¹ [70], [71], esperava-se que desaparecessem. Na Figura 62 encontram-se os espectros obtidos para estes filmes. Os picos característicos da calcopirite com o tratamento de KCN [63] sofreram um aumento da intensidade do pico a 174 cm⁻¹ relativamente à linha de base, justificável pela remoção da superfície das fases Cu_{2-x}Se [70], [71]. Nestes filmes, a espectroscopia Raman permitiu verificar a eficácia do tratamento com KCN, ao contrário do estudo de difracção de raio-X.

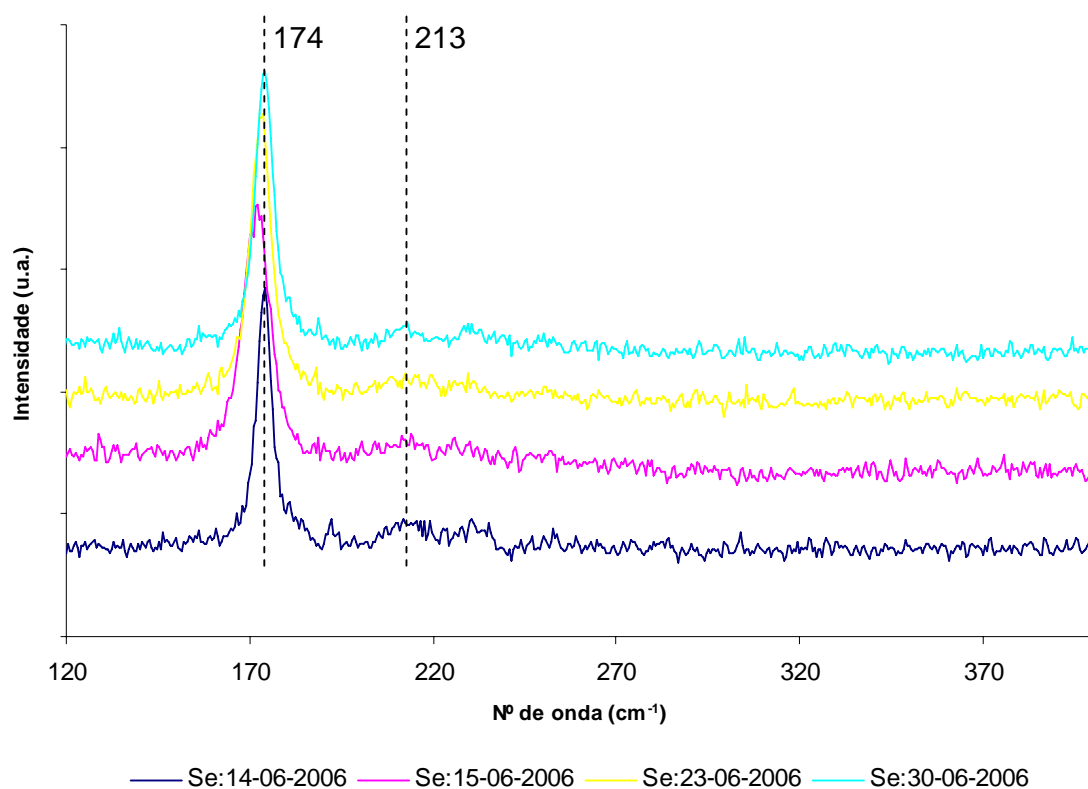


Figura 62: Espectro Raman relativo aos filmes de CIS Se: 14/06/2006, Se:15/06/2006, Se:23/06/2006 e Se:30/06/2006 com tratamento de KCN.

5.1.4 Caracterização I-V de células de CIS

Com os filmes de CIS preparados foram produzidas algumas células fotovoltaicas, constituídas pelo semiconductor tipo-p, CuInSe₂ e, pelo semiconductor tipo-n, CdS, formando uma heterojunção p-n e foram feitos estudos preliminares do seu desempenho.

A Figura 63 representa a característica I-V duma célula preparada a partir do filme Se:15/06/2006 sob iluminação. Da análise da característica I-V foram determinados parâmetros [40] como a resistência em série e paralelo, o factor de forma, a tensão de circuito aberto, a corrente de curto-circuito e a eficiência [37],[38], [58]. Estes são apresentados na Tabela 11.

Voc (mVolt)	Jsc (mA/cm ²)	R _s (Ohm.cm ²)	R _p (Ohm.cm ²)	FF (%)	Eficiência
265.17	-12.96	16.29	16.13	18.7	0.64

Tabela 11: Resultados de eficiência da célula fotovoltaica Se:15/06/2006.

Os valores obtidos para os vários parâmetros foram genericamente bastante baixos. Em particular o valor da eficiência é claramente insatisfatório. Pensamos que esses resultados são altamente determinados pela morfologia dos filmes de CIS. De facto, estes filmes apresentaram, geralmente, uma estrutura muito aberta o que pensamos explicar a resistência paralela ser muito baixa. Esta por sua vez arrasta consigo os outros parâmetros, nomeadamente, a tensão de circuito aberto, V_{OC}, o Factor de Forma, FF, e a eficiência, η . Inicialmente, a curva I-V da célula tem um comportamento resistivo e, depois, apresenta uma dupla barreira de potencial. Este facto dever-se-á, provavelmente, à morfologia irregular do filme de CIS, quando esta for melhorada a barreira poderá desaparecer.

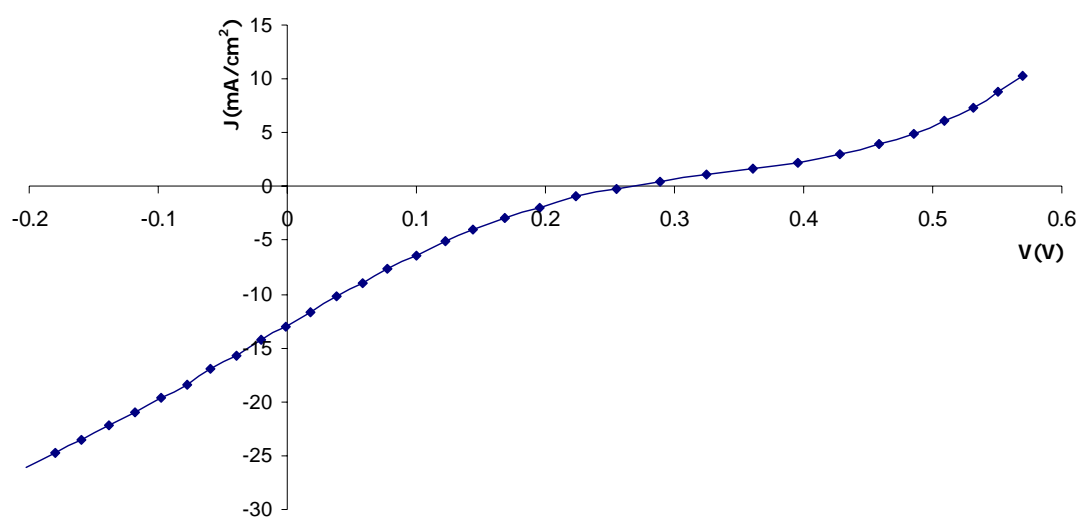


Figura 63: Curva I-V da célula fotovoltaica Se:15/06/2006.

Capítulo VI – Conclusões

Os filmes de CuInSe₂ foram preparados numa câmara de vácuo a baixa pressão. A deposição dos precursores Cobre e Índio nos filmes foi feita por *DC-sputtering*.

De seguida, os filmes foram submetidos a uma selenização por evaporação de selénio. A morfologia resultante desses filmes possuía grandes espaços na sua estrutura cristalina, devido ao crescimento irregular e pouco compacto do índio. Por outro lado, como tinham excesso de cobre, foi introduzido um tratamento de KCN para o remover, de forma a obter-se a razão Cu:In \approx 0.9. Também foi visto que adesão de CIS ao molibdénio era muito pobre quando a primeira camada precursora era o índio, caso contrário não havia nenhum problema de adesão.

A difracção de raio-x comprovou que os filmes possuíam a estrutura tetragonal da calcopirite com a direcção preferencial (112) e com picos menos intensos a (220/204) e a (116/312). Nos espectros, observam-se os picos (101), (103) e (211), de baixa intensidade que indicam a presença da fase α -CuInSe₂ e comprovam a sua cristalinidade. Por este processo foi possível obter as constantes de rede da célula unitária sendo os valores médios próximos dos da literatura. Foi também possível calcular o tamanho do grão nos filmes.

A espectroscopia de Raman confirmou a existência dos modos de vibração característicos da calcopirite I-III-VI₂ nos filmes. O modo mais intenso localizado a 174 cm⁻¹ e o modo a 258 cm⁻¹, que corresponde à fase Cu_{2-x}Se. Este último foi removido com o tratamento de KCN.

O estudo I-V nestas células fotovoltaicas revelou uma baixa resistência paralela, uma resistência em série alta e uma eficiência bastante baixa.

Assim torna-se necessário melhorar as propriedades da camada absorvente de CIS em particular a sua morfologia.

Capítulo VII – Sugestões de Trabalho Futuro

Este capítulo tem como objectivo discutir algumas dificuldades que surgiram ao longo deste trabalho e sugestões para as ultrapassar.

Uma das dificuldades foi a deposição do índio sobre o substrato. Nesta deposição verificou-se que o índio tinha um crescimento irregular com um perfil não contínuo e, por este motivo, foi difícil estimar o seu tempo de deposição. Assim sendo, a morfologia do filme CuInSe₂ foi influenciada por este crescimento.

Uma outra dificuldade foi a ordem da deposição dos precursores. Verificou-se que, os filmes durante a selenização descascavam quando a ordem de deposição fosse cobre sobre índio no molibdénio, mostrando que a adesão ao substrato não era eficaz.

Para ultrapassar estas dificuldades e melhorar as propriedades do CIS sugerem-se alguns estudos: melhorar a morfologia do In através do estudo do efeito dos parâmetros de deposição (pressão, distância do alvo ao substrato,...), estudar o efeito da pressão na selenização, estudar vários perfis de aquecimento durante a selenização, introduzir o tratamento térmico rápido (RTP) para minimizar o possível “de-wetting” das camadas elementares.

Bibliografia

- [1] www.dgge.pt – Direcção Geral de Energia e Geologia.
- [2] <http://ltodi.est.ips.pt/empresas>
- [3] www.iea-pvps.org - IEA Photovoltaic Power Systems Programme.
- [4] A. M. Vallera, M. C. Brito, *Meio Século de História Fotovoltaica*, Gazeta da Física 10-15, 2005.
- [5] www.energiasrenovaveis.com – Portal das Energias Renováveis.
- [6] www.photon-magazine.com/events/events.htm - Renewable Energy World and Photon International.
- [7] <http://spes.pt/> - Revista SPES- Sociedade Portuguesa da Energia Solar.
- [8] Wolfsegger, Christoph; Latour, Marie; Annett, Michael, *Global Market Outlook for Photovoltaics until 2012 Facing a sunny future*, European Photovoltaic Industry Association (2007).
- [9] Jesus, Luciana, Almeida, Manuela and Pereira, Eduardo, *The Difficulties of Implementation of BIPV in Portugal, rejection or abstention?*, Department of Civil Engineer, University of Minho and Consulting and Services, Lda (2005).
- [10] www.netplan.pt - Net Plan – Telecomunicações e Energia, S.A.
- [11] www.bpsolar.com – Bpsolar.
- [12] Alexandre Cerdeira, Mário Alves, "Maximização da Energia Fornecida por um Painel Fotovoltaico", Trabalho Final de Curso, Escola Superior de Tecnologia do Instituto Politécnico de Setúbal (2001).
- [13] Eiffert, Patrina and Kiss, Gregory J., *Building Integrated Photovoltaic-Designs for Commercial and Institutional Structures*, USA: NREL (2000).
- [14] Kiss, Gregory and Kinkead, J., *Optimal Building – Integration Photovoltaic Applications*, New York: NREL (1995).
- [15] <http://www.scheutensolar.com> - Scheuten Solar Ibérica.
- [16] Collares – Pereira, Manuel, *Energia Solar- "A opção adiada"*, Portugal (2004).
- [17] www.ineti.pt – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P.

- [18] Castro, Rui M.G., *Energias Renováveis e Produção Descentralizada*, UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA, INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO, DEEC/Secção de Energia (2004).
- [19] A. Valleria, *et al.*, *Energia solar eléctrica (fotovoltaica)*, FCUL –Dep. Física, CFMC, Conferência sobre AS ENERGIAS DO PRESENTE E DO FUTURO, 2005.
- [20] FORUM *Energias Renováveis em Portugal* - Relatório Síntese, edição INETI, 2001.
- [21] IEA- Photovoltaic Power Systems Programme, Annual Report 2006.
- [22] <http://www.cenimat.fct.unl.pt/> - CENIMAT – Centro de Investigação de Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
- [23] <http://solar.fc.ul.pt/lafs.htm> - Laboratório de Semicondutores e Aplicações Fotovoltaicas da Faculdade de Ciências na Universidade de Lisboa (LAFS).
- [24] <http://www.adene.pt/ADENE.Portal> - Agência para a Energia.
- [25] www.edp.pt – Energias de Portugal.
- [26] <http://www2.inescporto.pt/> - INESC Porto - Instituto de Engenharia de Sistemas e Computadores.
- [27] <http://www.apisolar.pt/> - APISOLAR- Associação Portuguesa da Indústria Solar.
- [28] Deutsche Gesellschaft Für Sonnenenergie, *Planning and Installing-Photovoltaic Systems*, The German Solar Energy (2005).
- [29] S. Wagner, J.L. Shay, P.P. Migliorato, H.M. Kasper, Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 434.
- [30] L. Kazmerski, F.R. White, G.K. Morgan, Appl. Phys. Lett. 46 (1976) 268.
- [31] Benner, J. P. and Kazmerski, L., *Photovoltaics gaining greater visibility*, in *IEEE Spectrum*, 36(9) (1999).
- [32] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hason, R. Noufi, Prog. Photovolt.: Res. Appl. 7 (1999) 311.
- [33] K.C. Mitchell, E.J. Ermer, D. Pier, in: Proceedings of the Conference Record on 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas, IEEE Press, Piscataway, 1988, p. 1384

- [34] F. Karg, in: Proceedings of the Technical Digest on 11th Photovoltaic Solar Cell Engineering Conference, Sapporo, 1999, p. 627.
- [35] A. Goetzberger et al.; *Photovoltaic materials, history, status and outlook*, Materials Science and Engineering, R 40, 1–46 (2003).
- [36] H.W. Schock, R. Noufi, Prog. Photovolt.: Res. Appl. 8 (2000) 151–160.
- [37] Al-Bassam, A. A. I., *Electrodeposition of CuInSe₂ thin films and their characteristics*, Physics Department, College of Science, King Saud University, Saudi Arabia (1998).
- [38] Castro, Rui M.G., "Introdução à Energia Fotovoltaica", DEEC/Secção de Energia, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2007.
- [39] S. Chichibu, T. Mizutani, K. Murakami, J. Appl. Phys. 83 (1998) 3678.
- [40] R., Dominik, *Effects of Sodium on growth and properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films and solar cells*, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2004.
- [41] Stanbery, B. J., *Copper Indium Selenides and Related for Materials for photovoltaic Devices*, HelioVolt Corporatin, Critical Reviews and Material Sciences, 2002.
- [42] Chang, C.H., Davydov, A., Stanbery, B.J. and Anderson, T.J., *The conference Record of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, IEEE, Piscataway, 849, 1996.
- [43] Grimm, H.G. and Sommerfield, A. Z., *Phys.*, 36, 439 (1926).
- [44] Spiess, H. W., Haeberlen, U., Brandt, G., Räuber, A., and Schneider, J., *Phys. Stat. Sol. (b)*, 62, 183 (1974).
- [45] Chang, C.H., Wei, S. H., Johnson, J. W., Battacharya, R. N., Stanberry, B.J., Anderson, T. J., and Duran, R., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Suppl.39-1, 411 (2000).
- [46] Chang, C.H., *Processing and Characterization of Copper, Indium Selenide for Photovoltaic Applications*, Ph. D. Dissertation, University of Florida (1999).
- [47] Agilan S et al. Structural and photoelectrical characterization of hot wall deposited CuInSe₂ thin films and the fabrication of CuInSe₂ based solar cells. Mater Charact (2007).
- [48] Barnett, A.M. and Rothwarf, A., *IEEE Trans. Elec. Dev.*, ED-27, 615 (1980).

- [49] Chopra, K.L., Paulson, P.D. and Dutta, V., *Thin-Film Solar Cells: An Overview*, Prog. Photovolt.:Res. Appl.(2004).
- [50] Djordjevic,J., Rudigier, E., Scheer, R., *Real-time studies of phase transformations in Cu–In–Se–S thin films—Selenization of Cu–In precursors*, Journal of Crystal Growth 294 (2006) 218–230.
- [51] Da Cunha, A.F., Kurdzesau F., Rudmann, D., and Salomé, P.M.P., Performance comparison of hybrid sputtering/evaporation CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells with different transparent conducting oxide window layers, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 352, Pages 1976-1980 (2006).
- [52] Da Cunha A. F.; Kurdzesau F. ; Salome P. M. P. ; Cu(In,Ga)Se₂ prepared by a 2 and 3-stage hybrid RF-magnetron sputtering and se evaporation method : Properties and solar cell performance; Materials science forum, vol. 514-16 (1), pp. 93-97 (2006).
- [53] Da Cunha, A.F., Rudmann, D., Salomé, P.M.P., F. Kurdesau, Growth and characterization of CIGS solar cells by RF magnetron sputtering with continuous Se evaporation and end point detection, 20-th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Barcelona (2005).
- [54] Da Cunha, A.F., Rudmann, D., Salomé, P.M.P., *Formation of high-quality CIGS absorber layers by two-stage RF-magnetron sputtering in Se vapours*, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, 31.05-3.06.(2005).
- [55] Kurdesau, F.; Khripunov, G.; Da Cunha, A.F.; Tiwari, A.N.; *Comparative Study of ITO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering*, ICANS-21, Lisbon, (2005).
- [56] Cardoso, C.I., Cardoso, M.G., Salomé, P.M.P. and Da Cunha, A.F., *CuInSe₂ thin Film Growth and Characterization by Selenization of DC-sputtered CU/In Elemental layers*, Conferência Internacional MATERIAIS 2007 – 13th Conference of Sociedade Portuguesa de Materiais, Universidade do Porto (2007).
- [57] Kurdzesau F., *Report for Fundação para Ciência e Tecnologia (FCT)*, Departamento de Física, Universidade de Aveiro.
- [58] Ramanathan, Kannan; Contreras, Miguel A.; Perkins, Craig L.; Asher, Sally; Hasoon, Falah S.; Keane, James; Young, David; Romero, Manuel; Metzger, Wyatt;

Noufi, Rommel, Ward, James and Duda, Anna; *Properties of 19.2% Efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Thin-Film Solar Cells*, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2003) 11:225-230.

[59] Chang, C.H.; Davydov, A.; Stanbery, B.J. and Anderson, T.J.; *Thermodynamic Assessment of the Cu-In-Se System and Application to thin Films Photovoltaics*, IEEE, 1996.

[60] J. Muller, J. Nowoezin, H. Schmitt, *Composition, structure and optical properties of sputtered thin films of CuInSe₂*, University of Saarland, Technical Physics, D-66123 Saarbrücken, Germany, 2004.

[61] Jehad A. M. AbuShama, S. Johnston, T. Moriarty, G. Teeter, K. Ramanathan and R. Noufi, *Properties of ZnO/CdS/CuInSe₂ Solar Cells with Improved Performance*, National Renewable Energy Laboratory, 1617 Cole Blvd., Golden, CO 80401, USA, 2004.

[62] C.M.C. de Castilho, V.B. Nascimento, E.A. Soares, A.S.C. Esperidião, F.B. Mota, V.E. de Carvalho, *Difracção de electrões de baixa energia (LEED) e a determinação de estrutura atómica de superfícies ordenadas*, Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 27, n. 4, p. 527 -543, 2005.

[63] T. Walter, D. Braunger, H. Dittrich, Ch. Koble, R. Herberholz, *Sequential processes for the deposition of polycrystalline Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin films: Growth mechanism and devices*, Solar Energy Materials and Solar Cells 41/42 (1996) 355-372.

[64] Liu, C.P.; Tseng, B.H.; Preparation and characterization of CuInS₂ thin films completely converted from CuInSe₂ by sulfurization. Thin Solid Films 480–481 (2005) 50–54.

[65] Ashcroft, Neal W.; Mermin, N. David; *Solid State Physics*, Saunders College Publishing International Edition, 1988.

[66] C. H. CHAMPNESS; *Melt-grown CuInSe₂ and photovoltaic cells*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 10, p. 605-622, 1999.

[67] Agilan S et al.; Structural and photoelectrical characterization of hot wall deposited CuInSe₂ thin films and the fabrication of CuInSe₂ based solar cells.; Mater Charact (2007).

- [68] Contreras, Miguel A.; Egaas, Brian; King, David; Swartzlander, Amy; Dullweber, Thorsten; *Texture manipulation of CuInSe₂ thin films*, Thin Solid Films p. 361-362 (2000) p. 167-171.
- [69] Meier, Mike; *Crystallite Size Measurement using XRay Diffraction*; Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of California, Davis September 13, 2004.
- [70] Ely, James H.; Ohno, T.R.; Furtaka, T.E.; Nelson, A.J.; *Raman characterization of epitaxial Cu-In-Se thin films*, Thin Solid Films 371(2000)36-39.
- [71] Zaretskaya, E.P.; Gremenok, V.F.; Riede, V. ; Schmitz, W.; Bente, K.; Zalesski, V.B.; Ermakov, O.V.; *Raman spectroscopy of CuInSe₂ thin films prepared by selenization*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) p. 1989–1993.